

Kupfersalzkatalysierte Reaktionen des Diazomethans mit Allylsulfiden, Allyläthern und Allylhalogeniden

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Manfred Kapps
aus Istanbul

Marburg 1966

Kupfersalzkatalysierte Reaktionen des Diazomethans mit Allylsulfiden, Allyläthern und Allylhalogeniden

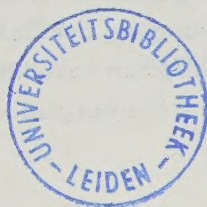
Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-Universität
Marburg/Lahn

vorgelegt von

Manfred Kapps

aus Istanbul

Marburg 1966



Als Dissertation angenommen am 3. April 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 30. April 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. W. Kirmse

Mitberichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Meinen Eltern in Dankbarkeit

Inhaltsverzeichnis

Seite

A. Einleitung und Aufgabenstellung	7
B. Reaktionen und Ergebnisse	10
I. Umsetzung von Diallylsulfid und Diallylsulfid- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'-d_4$. Stevens-Umlagerung bei Alkyl-diallyl-sulfoniumsalzen	10
II. Umsetzung von Allylthern mit Diazomethan	23
1. Reaktionen mit Diallylther	25
2. Reaktionen mit Allyl-methylther	25
3. Reaktionen mit Crotyl-methylther	26
III. Umsetzung von Allylhalogeniden mit Diazomethan	27
1. Reaktionen mit Allylchlorid	30
2. Reaktionen mit Allylbromid	33
3. Reaktionen mit β -Methylallylchlorid	34
4. Reaktionen mit α -Methylallylchlorid und Crotylchlorid	35
5. Reaktionen mit β -Chlorallylchlorid und β -Chlorallylchlorid- $\mu-d_1$	39
IV. Zusammenfassung der Ergebnisse	43
C. Experimenteller Teil	44
I. Herstellung der wasserfreien Kupfersalze	44
II. Diazomethan	45
III. Gaschromatographie	46
IV. Spektren	47
V. Ausgangsverbindungen, Reaktionsprodukte und Vergleichssubstanzen	47
1. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Diallylsulfid	47
a) Reaktionsprodukte	
b) Gaschromatographie	
c) Darstellung von Diallylsulfid- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'-d_4$	

	5
2. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Diallyläther	48
a) Reaktionsprodukte	
b) Gaschromatographie	
c) Vergleichssubstanz. Darstellung von Allyl-butenyläther	
3. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Allyl-methyläther	50
a) Darstellung von Allyl-methyläther	
b) Reaktionsprodukte	
c) Gaschromatographie	
d) Vergleichssubstanzen:	
Darstellung von Butenyl-methyläther	
Darstellung von Cyclopropylcarbinyl-methyläther	
4. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Crotyl-methyläther	52
a) Darstellung von Crotyl-methyläther	
b) Reaktionsprodukte	
c) Gaschromatographie	
5. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Allylchlorid	53
a) Reaktionsprodukte	
b) Gaschromatographie	
c) Vergleichssubstanzen	
Gemisch aus Cyclopropylcarbinylchlorid, Cyclobutylchlorid und Allylcarbinylchlorid	
Darstellung von Allylcarbinylchlorid	
6. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Allylbromid	55
a) Reaktionsprodukte	
b) Gaschromatographie	
c) Vergleichssubstanzen:	
Darstellung von Cyclopropylcarbinylbromid	
Gemisch aus Cyclopropylcarbinylbromid, Cyclobutylbromid und Allylcarbinylbromid	
Darstellung von Allylcarbinylbromid	
7. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von β -Methylallylchlorid	56
a) Reaktionsprodukte	
b) Gaschromatographie	
8. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von α -Methylallylchlorid	57
a) Reaktionsprodukte	
b) Gaschromatographie	

- c) Vergleichssubstanzen:
 Darstellung von Cyclopropyl-methyl-
 carbonylchlorid
 Darstellung von trans-5-Chlor-penten-(2)
 und 4-Chlor-penten-(1)

9. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von
 Crotylchlorid 59

- a) Darstellung von Crotylchlorid
 b) Reaktionsprodukte
 c) Gaschromatographie
 d) Darstellung von 2-Methyl-cyclopropyl-
 carbinol und Umsetzung mit Lucas-Reagenz

10. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von
 β -Chlorallylchlorid 62

- a) Darstellung von β -Chlorallylchlorid
 Darstellung von β -Chlorallylchlorid- γ -d₁
 b) Reaktionsprodukte
 c) Gaschromatographie

VI. Einwirkung von Alkali auf Alkyl-diallyl-
 sulfonium-alkylsulfate 65

1. Darstellung von Alkyl-diallyl-sulfonium-
 alkylsulfaten 65

2. Umsetzung der Alkyl-diallyl-sulfonium-alkyl-
 sulfate mit Alkali 66

- a) Diallyl-methyl-sulfonium-methylsulfat
 und Natronlauge
 b) Diallyl-äthyl-sulfonium-äthylsulfat und
 Natronlauge
 c) Diallyl-methyl-sulfonium-methylsulfat
 und Kaliumkarbonat in schwerem Wasser

D. Literaturverzeichnis 69

Einleitung

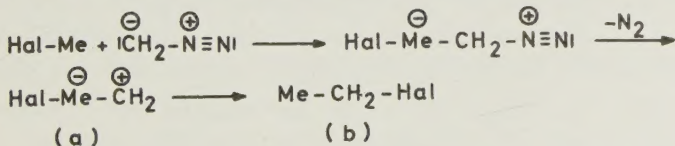
Allgemeines über kupfersalzkatalysierte Reaktionen des Diazomethans

Durch Kupfersalze, insbesondere durch das Chlorid und das Bromid des einwertigen Kupfers, katalysierte Reaktionen des Diazomethans wurden in den letzten Jahren erfolgreich zur Cyclopropanisierung¹⁾²⁾³⁾⁴⁾⁵⁾⁶⁾⁷⁾ von Olefinen und zur Homologisierung von Aromaten⁸⁾⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾ angewendet.

Diese Katalysereaktionen haben gegenüber den Photolysereaktionen des Diazomethans¹²⁾ den Vorteil, daß keine C-H-Einschiebungen stattfinden. Bei den katalytischen Umsetzungen handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit nicht um Carbenreaktionen, sondern um solche, bei denen als Zwischenprodukt ein "methyleniertes Metallsalz" auftritt, das zu elektrophiler Reaktion mit C-C-Doppelbindungen befähigt ist.

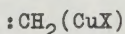
Methylierte Metallhalogenide¹³⁾ sind schon seit langem bekannt und durch Umsetzung der entsprechenden Metallhalogenide mit Diazomethan hergestellt worden. Über die Beziehung und Bindung des Methylen zum Metallkation kann keine für alle Metallhalogenide allgemein gültige Aussage gemacht werden. Untersuchungen haben ergeben, daß bei einigen Halogeniden zur Formulierung $\text{Me-CH}_2\text{-Hal}$ gute Berechtigung besteht und sie besonders im Falle der Zinkhalogenide (G.Wittig und K.Schwarzenbach¹⁾) und der Aluminiumhalogenide (H.Hoberg¹⁴⁾) angewendet werden darf. Methylenzinkjodid wurde von H.E.Simmons und R.D.Smith¹⁵⁾ aus Methylenjodid und einem Kupfer-Zink-Paar hergestellt und zur Synthese von Cyclopropanen eingesetzt.

Der Ablauf der Reaktion zwischen Metallhalogenid und Diazomethan kann folgendermaßen gedacht werden:

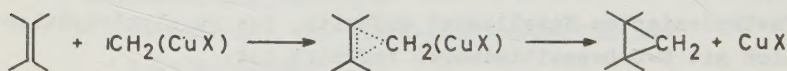


Man kann annehmen, daß in erster Phase das Diazomethan mit seinem nucleophilen C-Atom sich an das Metallhalogenid unter Auffüllung der Elektronenschale des Metallkations anlagert. Die gleichzeitige oder nachfolgende Abspaltung von Stickstoff führt zu dem methylenierten Metallhalogenid.

Bei den Kupfersalzen herrscht über die Zwischenstufe bis heute noch wenig Klarheit. Zur Beschreibung von Reaktionsmechanismen wird in der Literatur sowohl (a)¹⁾⁸⁾⁵⁾¹³⁾ als auch (b)¹⁶⁾ der obigen Gleichung verwendet. Da man sich weder für (a) noch für (b) klar entscheiden kann, sei der Methylen-Kupfersalz-Komplex, ohne eine Aussage über die Position des Methylens machen zu wollen, wie folgt formuliert:



Der Mechanismus der Weiterreaktion dieser Verbindung mit olefinischen Doppelbindungen kann formal gedeutet werden:



Bei allen Metallhalogeniden sind Äthylen und Polymethylen Endprodukte der Reaktion mit Diazomethan falls kein anderer Reaktionspartner vorhanden ist. Der Reaktionsverlauf ist bei den einzelnen Metallhalogeniden jedoch sehr unterschiedlich.¹⁾ Während das Diazomethan durch viele Metallhalogenide sofort in der Hauptsache zu Äthylen oder Polymethylen oder in fast gleichem Maße zu beiden zersetzt wird, bleibt die Reaktion bei anderen zunächst auf der Stufe des methylenierten Metallhalogenids stehen. Für die Anwendbarkeit eines Metallhalogenids bei Katalysereaktionen ist nun entscheidend, daß diese Zwischenstufe eine möglichst große Reaktionsfreudigkeit gegenüber C-C-Doppelbindungen zeigt. Diese Bedingung wird von Kupferhalogeniden besonders gut erfüllt.

Aufgabenstellung

In der vorliegenden Arbeit sollen die Reaktionen des Diazomethans mit Allylsulfid, Allylthern und Allylhalogeniden untersucht werden. Neben der Addition des Methylens an die C-C-Doppelbindung des Allylsystems unter Ausbildung von Cyclopropanen interessiert die Frage, ob unter den gewählten Reaktionsbedingungen eine Einschlebung des Methylens zwischen Kohlenstoff- und Heteroatom (S,O,Halogen) möglich ist, wie sie bei der Belichtung des Diazomethans in Gegenwart von Alkylhalogeniden^{12c,d)} und von Chlorbenzol^{12b)} und bei der Reaktion von Dichlorcarben mit Allylthiothern¹⁷⁾ beobachtet wurde.

B. Reaktionen und Ergebnisse

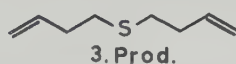
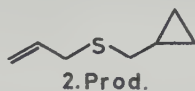
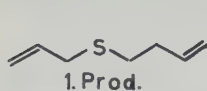
Alle im folgenden beschriebenen Zersetzungen von Diazomethan mit Kupfersalz in Gegenwart der Allylverbindung wurden auf folgende Weise durchgeführt: In der reinen, unverdünnten, gegenüber dem Diazomethan in großem Überschuß vorliegenden Allylverbindung wurden katalytische Mengen Kupfersalz aufgeschlämmt und unter Rühren und Kühlen eine Lösung von Diazomethan in Pentan langsam zugetropft. Nach dem Abfiltrieren des Kupfersalzes wurden die Reaktionsprodukte durch Abdestillieren der Hauptmenge des Lösungsmittels angereichert, der Destillationsrückstand durch Abziehen im Vakuum und Auffangen in einer Kühlfalle von geringen Mengen nachträglich ausgefallener, schmieriger und fester Substanzen befreit und gaschromatographisch untersucht. Das Destillat enthielt neben viel Ausgangsstoff wenige Prozente der höher siedenden Reaktionsprodukte.

I. Umsetzung von Diallylsulfid mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid

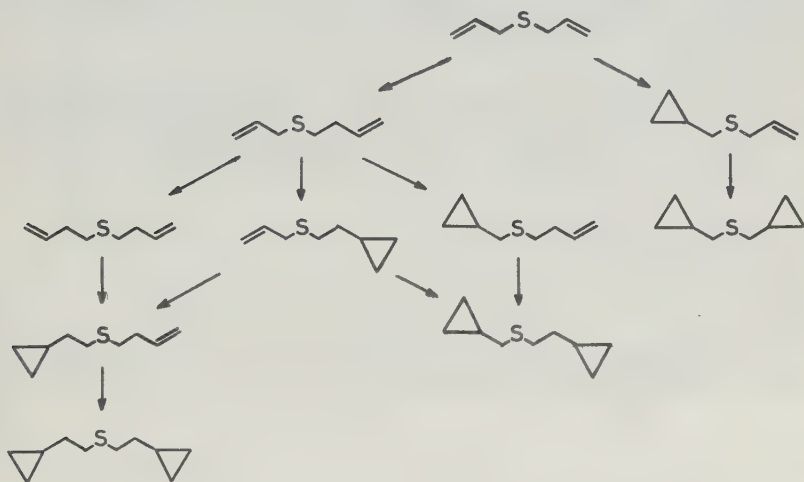
Das Gaschromatogramm des Destillats, das auf die oben beschriebene Weise bei der Umsetzung von Diallylsulfid mit Diazomethan unter der katalytischen Wirkung von Kupfer(I)-Chlorid erhalten wurde, zeigte zwei Reaktionsprodukte. Um von beiden zur Ermittlung ihrer Zusammensetzung und Struktur eine ausreichende Menge aus dem Reaktionsgemisch gaschromatographisch abtrennen zu können, wurde das Destillat erneut mit Diazomethan umgesetzt. Dadurch wurde die Menge der beiden Reaktionsprodukte zwar erhöht, es waren nun aber noch weitere sechs Produkte entstanden. Diese Beobachtung ließ die Vermutung aufkommen, daß nicht nur das Diallylsulfid, sondern auch die zuerst gebildeten Produkte mit dem Diazomethan reagiert hatten.

Die nach der Reihenfolge auf dem Chromatogramm ersten drei Produkte wurden abgetrennt und näher untersucht. Mit Hilfe der NMR-Spektren (s. Abb. 4,5,6), der IR-Spektren und der Elementaranalysen wurden sie als Allyl-butenyl-sulfid, Allyl-

cyclopropylcarbinyl-sulfid und Dibutenylsulfid identifiziert:



Dieses Ergebnis berechtigt zu der Annahme, daß die übrigen Produkte Glieder einer homologen Reihe darstellen, die durch Reaktion der erstgebildeten Produkte mit Diazomethan entstanden sind. Das folgende Schema zeigt die möglichen Kombinationen:



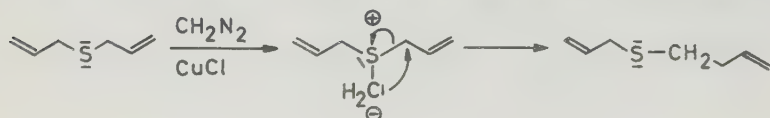
Die untenstehende Tabelle gibt die prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches wieder:

Molverhältnis $\frac{\text{CH}_2\text{N}_2}{(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2)_2\text{S}}$	P r o d u k t							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1/4	83%	17%	-	-	-	-	-	-
1/1	34%	6%	33%	4%	12%	1%	9%	1%

Die Gesamtausbeute betrug 30-35% (bez. auf Diazomethan).

Man erkennt, daß die Cyclopropanisierung neben der Kettenverlängerung des Allylrestes nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Die Kettenverlängerung läßt sich durch einen Einschubvorgang des Methylens zwischen C-Atom und S-Atom erklären, indem man als ersten Schritt einen Angriff des Methylens auf den Schwefel unter Ausbildung eines Ylids annimmt, aus dem durch Lösen und Knüpfen einer Bindung der Butenylrest entsteht:



Berücksichtigt man jedoch die besonderen elektronischen Eigenschaften des Allylsystems und seine Neigung zu Umlagerungen, so läßt sich ausgehend von der Ylidzwischenstufe ein weiterer Mechanismus formulieren, bei dem das freie Elektronenpaar des Methylens das endständige C-Atom des Allylrestes angreift, worauf durch entsprechende Verschiebung der Elektronen unter Allylumlagerung der Butenylrest gebildet wird:



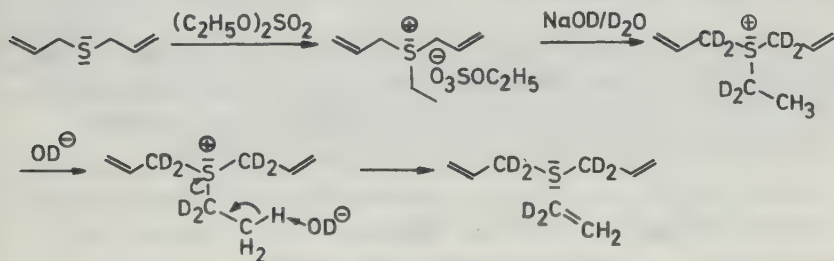
Im folgenden wird gezeigt, daß dieser Mechanismus den tatsächlichen Vorgang sehr gut wiedergibt.

Zur Aufklärung des Mechanismus wurde das Diallylsulfid an den beiden zum Schwefel α -ständigen C-Atomen deuteriert. Für den H/D-Austausch in schwerem Wasser mußte das Diallylsulfid zunächst in ein "aktiviertes" und wasserlösliches Derivat übergeführt werden. Hierzu schienen Alkyl-diallylsulfoniumsalze oder Diallylsulfoxide geeignet.

Versuche zur Deuterierung von Diallylsulfid

1. Umsetzungen mit Alkyl-diallylsulfonium-Salzen

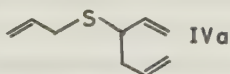
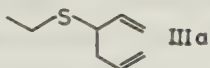
Um Diallylsulfid an den beiden zum Schwefel α -ständigen C-Atomen in schwach alkalischem schwerem Wasser zu deuterieren¹⁸⁾, wurde es mit Diäthylsulfat in das wasserlösliche Äthyl-diallyl-sulfonium-äthylsulfat¹⁹⁾ übergeführt. Nach der Behandlung mit schwerem Wasser sollte versucht werden, das deuterierte Diallylsulfid aus dem Sulfoniumsalz durch eine Hofmann-Eliminierung¹⁸⁾ zu gewinnen:



In Vorversuchen war jedoch beim Versetzen der wässrigen Sulfoniumsalzlösung mit verdünnter Natronlauge eine sofortige Trübung und Abscheidung eines farblosen Öls zu beobachten. Wie die gaschromatographische Untersuchung zeigte, setzte sich das Öl im wesentlichen aus vier Komponenten zusammen (daneben Spuren von Diallylsulfid):

(Ia + IIa) 8% IIIa 68% IVa 23%
(Gesamtausbeute ca. 45%)

Die Strukturaufklärung (NMR-Spektrum (s. Abb. 1a, 1b), IR-Spektrum, Elementaranalyse) führte zu folgendem Ergebnis:

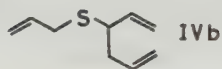
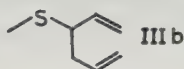


Aus Diallylsulfid und Dimethylsulfat hergestelltes Di-allyl-methyl-sulfonium-methylsulfat reagierte auf gleiche Weise. Das abgeschiedene Öl erwies sich ebenfalls als Gemisch

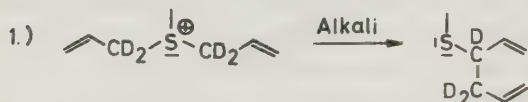
von vier Komponenten:

(Ib + IIb) 6% IIIb 85% IVb 9%
(Gesamtausbeute ca. 50%)

Die NMR-Spektren (s. Abb.2), die IR-Spektren und die Elementaranalysen zeigten, daß IIIb die analoge Verbindung zu IIIa darstellt und IVb mit IVa identisch ist:



IIIa und IIIb sind Produkte der Stevens-Umlagerung²⁰⁾ der Sulfoniumsalze. Diese Umlagerung kann auf zwei Wegen verlaufen, die bei Einsatz von deuteriertem Sulfoniumsalz zu Produkten mit unterschiedlicher Stellung des Deuteriums führen:



Zur Unterscheidung zwischen diesen beiden Umlagerungsmöglichkeiten wurde Diallyl-methyl-sulfonium-methylsulfat in schwerem Wasser gelöst und eine Natriumkarbonatlösung in D₂O unter leichtem Schütteln zugetropft. Mit Natriumkarbonat verläuft die Reaktion wesentlich langsamer als mit Natronlauge, d.h. die Trübung setzt erst nach einiger Zeit ein, so daß eine vorangehende ausreichende Deuterierung des Sulfoniumsalzes zu erwarten war. Das NMR-Spektrum des Umlagerungsproduktes bestätigte diese Erwartung und beweist den ausschließlichen Verlauf der Reaktion nach dem zweiten oben formulierten Wege unter Allylumlagerung. Vergleicht man das Spektrum (s. Abb.2) mit dem der nicht deuterierten Verbindung, so erkennt man, daß durch das Fehlen des Protons an der Verzweigungsstelle das

Quadruplett bei 3,02 ppm verschwunden ist und an Stelle des Triplettts bei 2,32 ppm ein Dublett erscheint. Der Vergleich der Intensitäten zeigt das Fehlen zweier Vinylprotonen. Charakteristisch ist das Auftreten von zwei C-C-Doppelbindungsbanden (1600 cm^{-1} und 1625 cm^{-1}) im IR-Spektrum. Das IR-Spektrum der nicht deuterierten Verbindung zeigt nur eine Bande bei 1625 cm^{-1} .

Um die Bildung der identischen Verbindungen IIIa und IIIb zu erklären, kann die Beobachtung herangezogen werden, daß bei Herstellung bestimmter gemischter Sulfoniumsalze Anomalien auftreten²¹⁾. Es entstehen zuweilen nicht oder nicht nur die erwarteten Substanzen. Man fand z.B., daß die Alkylierung von Dibenzylsulfid mit Methyljodid bei Zimmertemperatur ein Gemisch von Dimethyl-benzyl-sulfoniumjodid und Trimethyl-sulfoniumjodid liefert; Diallylsulfid und Methyljodid ergeben als einziges Produkt Trimethyl-sulfoniumjodid. In Analogie können sich bei der Herstellung von Äthyl-diallyl-sulfonium-äthylsulfat und Diallyl-methyl-sulfonium-methylsulfat Triallyl-, Allyl-diäthyl-, Allyl-dimethyl-sulfoniumsalze u.a. gebildet haben. Aus der Stevens-Umlagerung des Triallylsulfoniumsalzes geht das Produkt IVa = IVb hervor. Da die Sulfoniumsalze unter Stevens-Umlagerung und nicht unter Hofmann-Abbau reagieren, sind sie zur Darstellung von deuteriertem Diallylsulfid unbrauchbar.

Umsetzungen mit Diallylsulfoxid

Ein anderes wasserlösliches Derivat des Diallylsulfids, aus dem sich das Sulfid durch Reduktion wieder zurückgewinnen läßt, ist das Diallylsulfoxid. Es konnte leicht durch Oxydation des Diallylsulfids mit Wasserstoffperoxyd in Eisessig hergestellt werden²²⁾. Nach dem H/D-Austausch in alkalischem schwerem Wasser wurde das Sulfoxid mit Natriumdisulfit^{22)23a)}, das sich von den in der Literatur angegebenen Reduktionsmitteln²³⁾ am geeignetsten erwies, zum Sulfid reduziert.

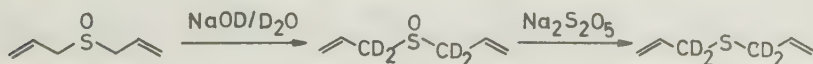


Abbildung 1a

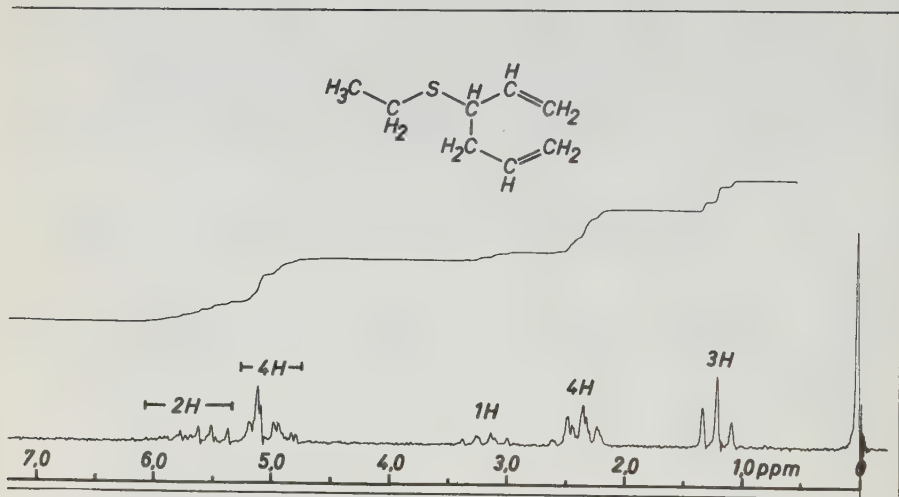


Abbildung 1b

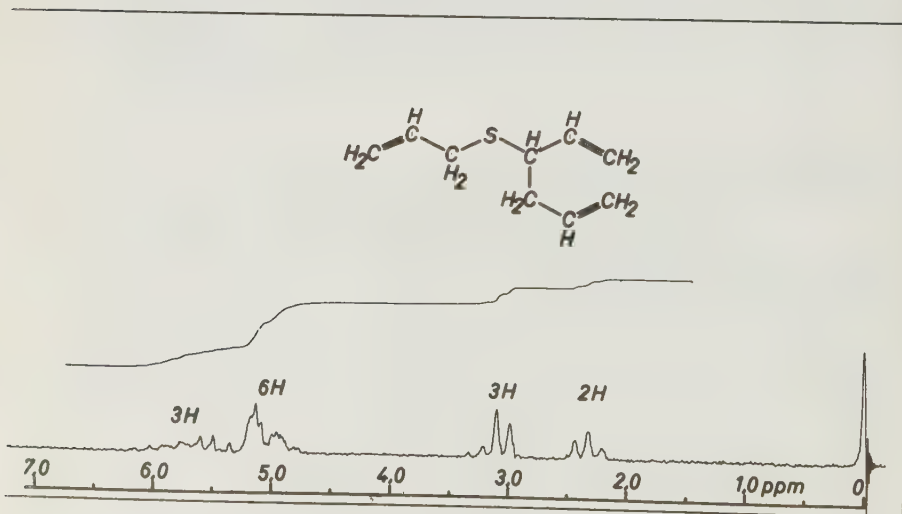
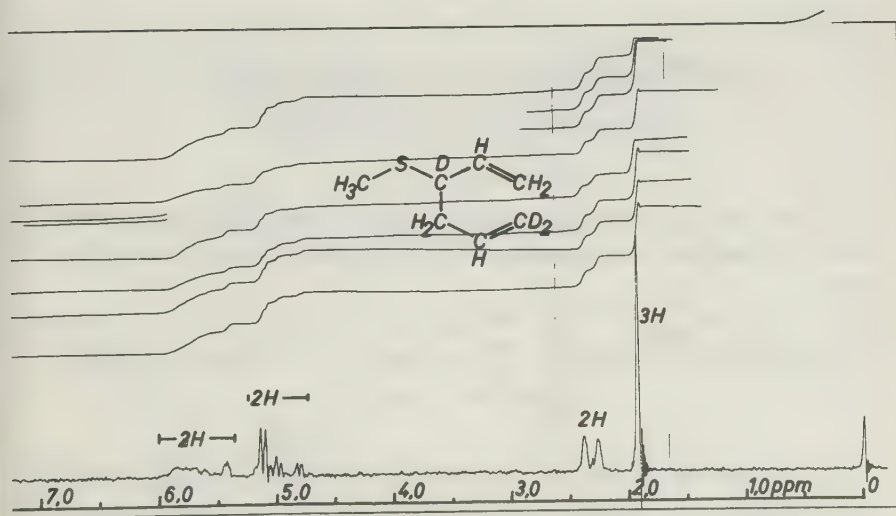
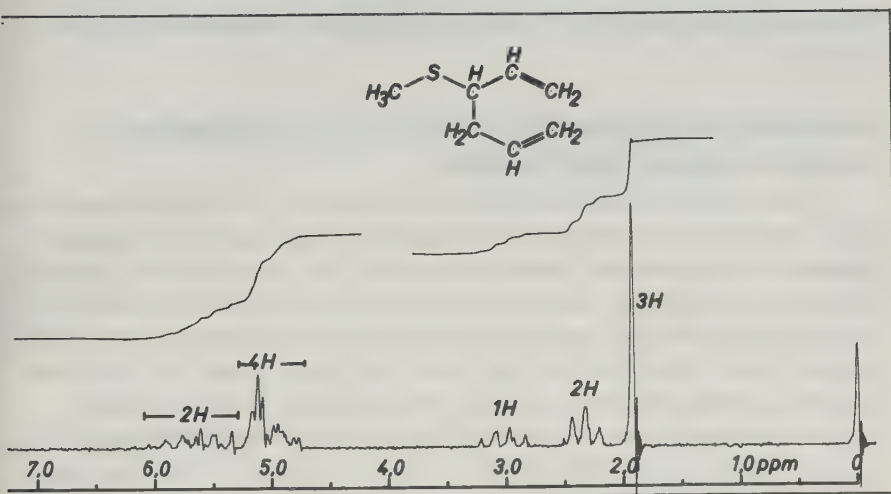


Abbildung 2



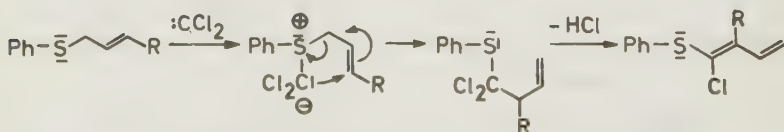
Der Deuterierungsgrad ließ sich aus dem NMR-Spektrum ermitteln: Der Wasserstoff an den beiden zum Schwefel α -ständigen C-Atomen war zu 93% gegen Deuterium ausgetauscht worden (Abb.3).

Umsetzung des Diallylsulfids- $\alpha, \alpha, \alpha', \alpha'$ -d₄ mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-Chlorid

Das deuterierte Diallylsulfid wurde auf die schon beschriebene Weise mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-Chlorid umgesetzt und aus dem Reaktionsgemisch die deuterierten Verbindungen Allyl-butenyl-sulfid, Allyl-cyclopropylcarbinyl-sulfid und Dibutenylsulfid gaschromatographisch abgetrennt. Durch Vergleich ihrer NMR-Spektren (s. Abb. 4-6) mit denen der entsprechenden nicht markierten Verbindungen gelangt man zu einer klaren Aussage über den Mechanismus der Reaktion: Während der zu den Butenylsulfiden führenden Reaktion findet eine vollständige Allylumlagerung statt. Das Auftreten von Deuterium in der endständigen Vinylposition kann nur so gedeutet werden. Die Reaktion verläuft völlig analog der Stevens-Umlagerung von Allylsulfoniumsalzen.



Den gleichen Mechanismus schlagen Parham und Groen^{17e)} für die Reaktion von Dichlorcarben mit Phenyl-allyl-sulfiden vor:



Unbeantwortet bleibt die Frage, ob die postulierte Ylid-Zwischenstufe tatsächlich durchlaufen wird. Ein Hinweis wurde von der Reaktion von Diisobutylsulfid mit Diazomethan und

Abbildung 3

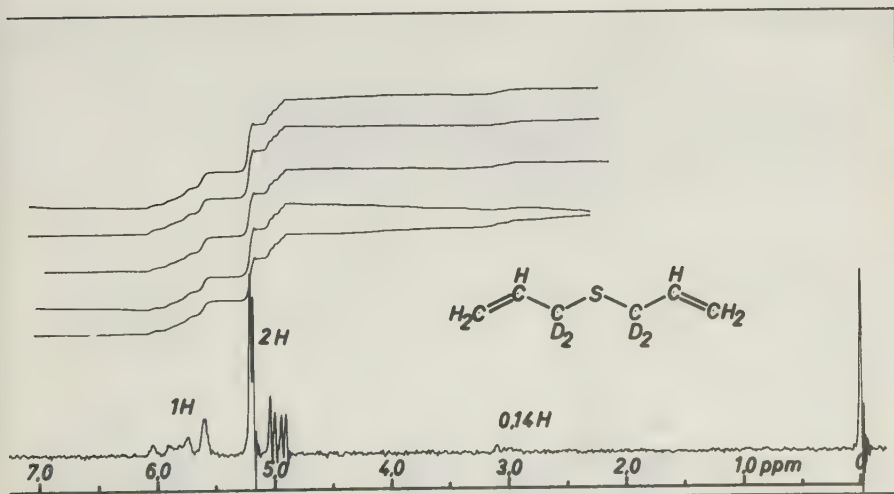
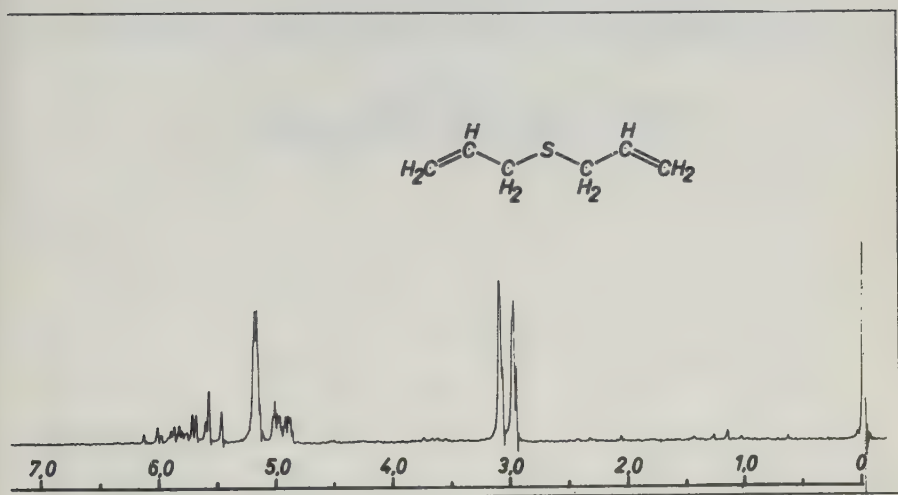


Abbildung 4

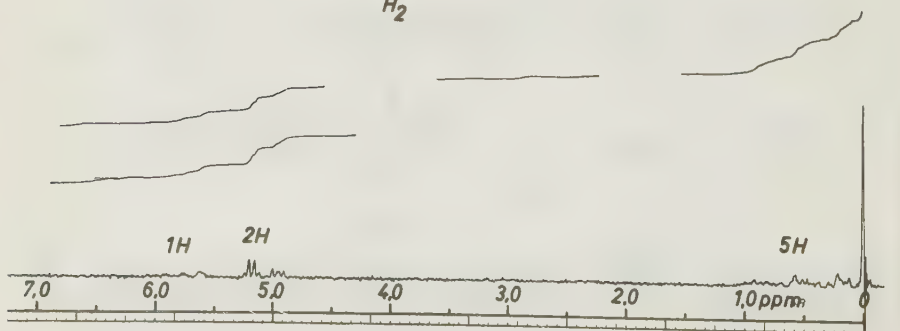
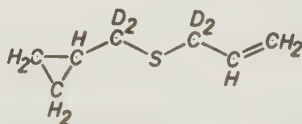
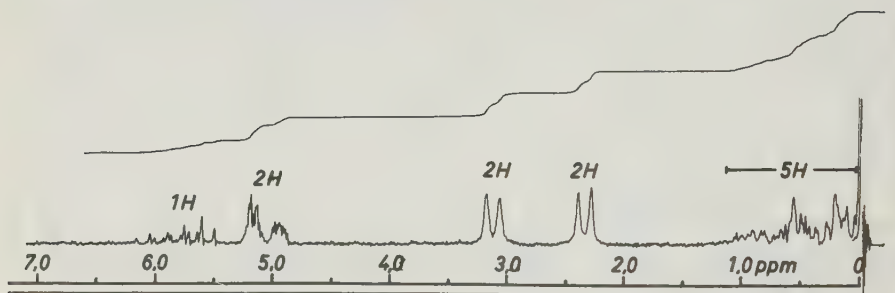
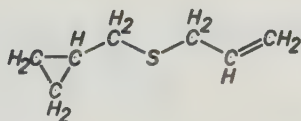


Abbildung 5

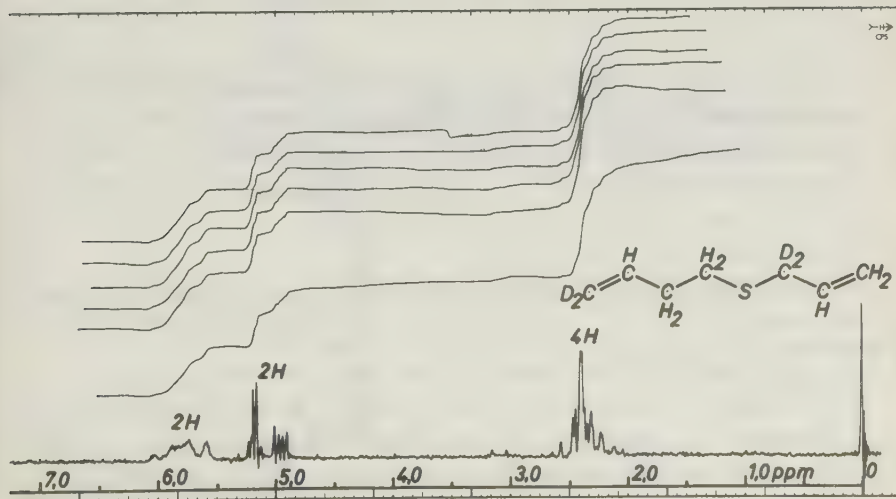
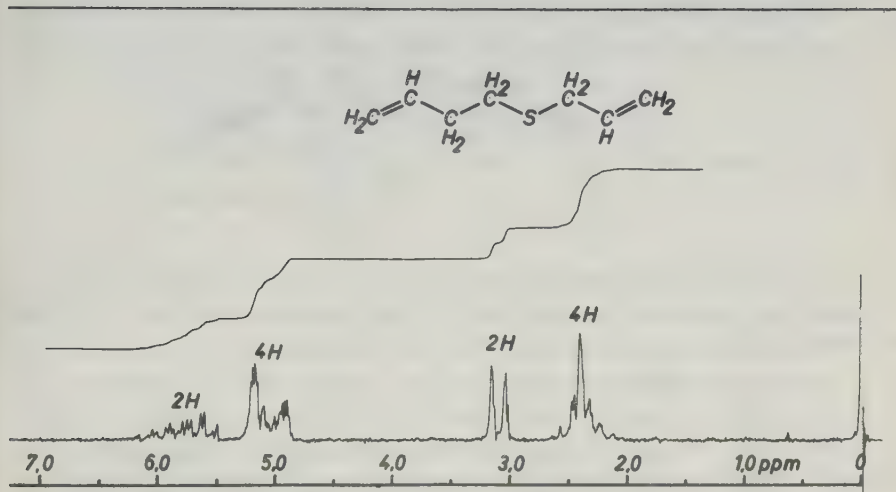
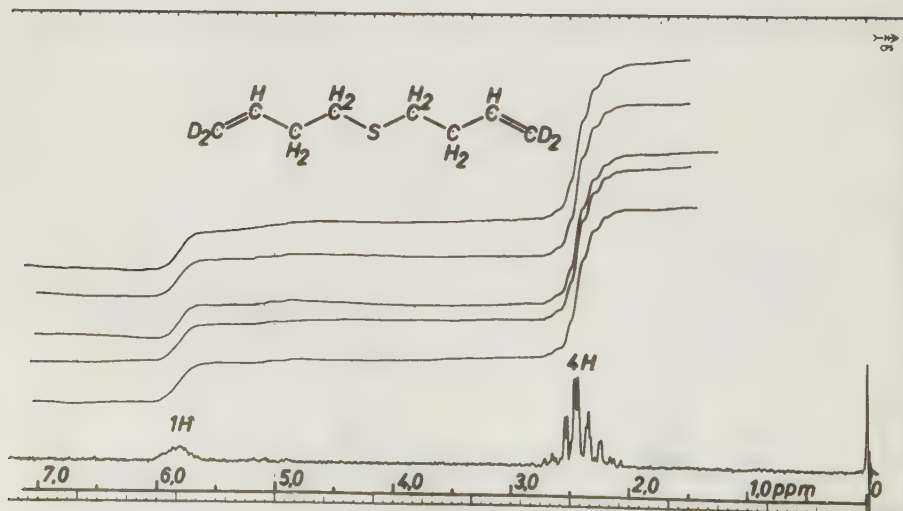
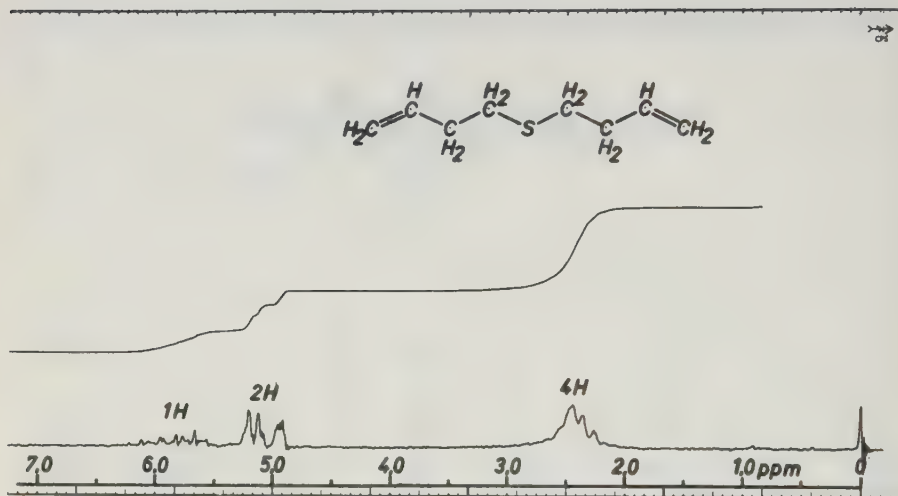
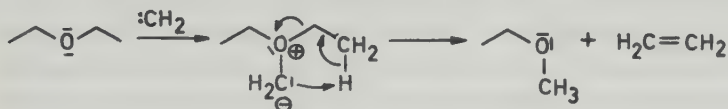


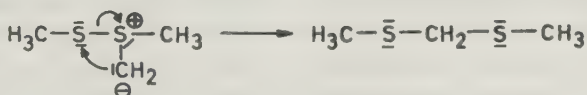
Abbildung 6



Kupferchlorid erwartet. Bei der Belichtung von Diazomethan in Alkyläthern²⁴⁾ ist neben C-H-Einschiebungen des Methylens eine Spaltung des Äthers in Olefin und Methyläther durch Angriff des Methylens auf den Sauerstoff beobachtet worden. Als Zwischenprodukt wird ein Ylid angenommen:



Ein entsprechendes Methylenylid des Diisobutylsulfids müßte in Methyl-isobutyl-sulfid und Isobutylen zerfallen. Bei der Zersetzung von Diazomethan mit Kupferchlorid in Gegenwart von Diisobutylsulfid wurde jedoch im Reaktionsgemisch keine Spur von Methyl-isobutyl-sulfid und Isobutylen entdeckt. Ein weiterer Versuch mit Dimethyldisulfid an Stelle von Diisobutylsulfid war ebenfalls ergebnislos. 2,4-Dithia-pentan wurde nicht gebildet:



Die Bedeutung des Heretoatoms für die Überführung des Allylrestes in einen Butenylrest wird bei den in den folgenden Kapiteln besprochenen kupfersalzkatalysierten Reaktionen des Diazomethans mit Allyläthern und Allylhalogeniden deutlich.

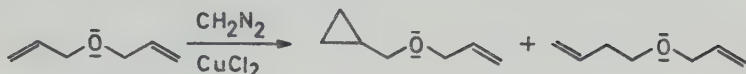
II. Umsetzung von Allyläthern mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(II)-Chlorid

Bei der Umsetzung von Diallyläther, Allyl-methyläther und Crotyl-methyläther mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(II)-chlorid erfolgt wie bei Diallylsulfid Addition des Methylens an die Doppelbindung (Cyclopropanbildung) und Einbau des Methylens in die Allylkette. Gegenüber dem Diallylsulfid zeigt

sich bei den Äthern hinsichtlich des Verhältnisses, in dem diese beiden Reaktionen nebeneinander ablaufen, ein wesentlicher Unterschied: Die Cyclopropanbildung ist hier Hauptreaktion, während die Bildung von Butenyläthern nur in untergeordnetem Maße stattfindet. Verständlich wird diese Tatsache, wenn man berücksichtigt, daß beim Schwefel die Elektronen der äußersten Schale infolge ihrer größeren Entfernung vom Kern einen elektrophilen Angriff in höherem Maße zur Verfügung stehen als beim Sauerstoff. Man kann hiermit den Ylidmechanismus direkt nicht stützen, man kann nun aber mit guter Berechtigung sagen, daß die Umlagerungsreaktion durch einen Angriff des Methylens auf den Schwefel bzw. Sauerstoff eingeleitet wird.

Bei den Reaktionen mit Äthern wurde als Katalysator Kupfer(II)-Chlorid an Stelle von Kupfer(I)-Chlorid verwendet. Kupfer(II)-Chlorid wird durch Diazomethan zu Kupfer(I)-Chlorid reduziert, welches dann in feinverteilter, aktiver Form vorliegt. Dieser Vorteil wurde bei den Reaktionen mit Diallylsulfid dadurch aufgehoben, daß sich Diallylsulfid beim Versetzen mit Kupfer(II)-Chlorid sofort tiefbraun färbte. Am Reaktionsgefäß schieden sich dunkelbraune Schmieren ab. Diisobutylsulfid wurde durch Kupfer(II)-Chlorid unter Wärmeentwicklung in eine dunkelbraune, feste Masse übergeführt. Auch bei den Reaktionen mit Äthern färbte sich der Katalysator nach einiger Zeit dunkel. Bei längerer Reaktionsdauer wandelte er sich in schwarze Flocken um. Oft wurde das Kupferchlorid bis zum metallischen Kupfer reduziert, was an einem rötlichen Beschlag an der Wand des Reaktionsgefäßes zu erkennen war. Das Schwarzwurden des Katalysators erwähnen auch C.E.H.Bawn, A.Ledwith und Whittleston¹⁶⁾, die Diazomethan mit Kupfersalzen zu Polymethylen polymerisierten. Sie vermuten, daß der eigentliche Katalysator aus reduzierten, kolloidalen Partikeln bestehe. Gegen diese Vermutung spricht die Beobachtung bei den hier besprochenen Reaktionen, daß zum Beispiel das weiße Kupfer(I)-Chlorid oft ganz unverändert blieb.

1. Reaktionen mit Diallyläther



Als Reaktionsprodukt wurden Allyl-cyclopropylcarbinyl-äther und Allyl-butenyläther erhalten. Das Produktgemisch bestand zu 95% aus dem ersten und zu 5% aus dem zweiten Äther. Die auf das Diazomethan bezogenen Ausbeuten lagen zwischen 20 und 25%. Den Strukturbeweis für den Allyl-cyclopropylcarbinyl-äther lieferten das IR-Spektrum, das NMR-Spektrum und die C-H-Analyse. Das IR-Spektrum des zweiten Reaktionsproduktes war identisch mit dem des aus Natrium-Butenolat und Allylbromid hergestellten Allylbutenyläthers, zu dessen Strukturbeweis das NMR-Spektrum und die C-H-Analyse diente. Außerdem stimmten die beiden Verbindungen in ihren gaschromatographischen Retentionszeiten überein.

Die wiederholte Umsetzung des Reaktionsgemisches mit Diazomethan und Kupferchlorid lieferte im Gegensatz zu der beim Diallylsulfid gemachten Beobachtung keine weiteren Produkte. Dies läßt sich durch den geringeren Umsatz erklären.

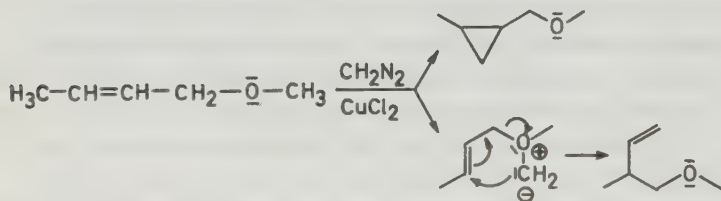
2. Reaktionen mit Allyl-methyläther



Die Umsetzung von Allyl-methyläther mit Diazomethan und Kupfer(II)-Chlorid lieferte in Ausbeuten von 15 bis 20% (bezogen auf Diazomethan) Cyclopropylcarbinyl-methyläther und Butenyl-methyläther. Das Produktgemisch bestand zu 90% aus dem ersten und zu 10% aus dem zweiten Äther. Die Identität der Reaktionsprodukte mit den aus Cyclopropylcarbinol bzw. Butenol und Methyljodid hergestellten Äthern ergab sich aus dem Vergleich der Retentionszeiten und der IR-Spektren.

3. Reaktion mit Crotyl-methyläther

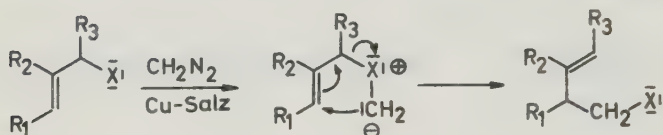
Auf Grund der bisher erhaltenen Ergebnisse waren bei der Reaktion von Crotyl-methyläther mit Diazomethan und Kupferchlorid ebenfalls zwei Produkte zu erwarten, nämlich 2-Methyl-cyclopropylcarbinyl-methyläther und 3-Methyl-1-butenyl-methyläther:



Das Gaschromatogramm des Reaktionsgemisches zeigte zwar, daß in geringer Ausbeute zwei Verbindungen entstanden waren, bei der Hydrierung des Reaktionsgemisches blieben jedoch beide unverändert, während der Crotyl-methyläther restlos in Butyl-methyläther übergeführt wurde. Keine der beiden Verbindungen konnte demnach olefinischen Charakter besitzen. Die IR-Spektren der gaschromatographisch abgetrennten Produkte wiesen auch nicht die charakteristischen Banden der C-C-Doppelbindung auf. Das Auftreten von C-H-Valenzschwingungsbanden im Bereich von 2950 und 3100 cm^{-1} 25) in den beiden Spektren deutete auf Cyclopropane hin. Außerdem gaben sich beide Produkte durch starke Banden bei 1110 cm^{-1} als Äther zu erkennen. Durch das NMR-Spektrum wurde der eine Äther, aus dem das Produktgemisch zu 80% bestand, als der erwartete 2-Methyl-cyclopropylcarbinyl-methyläther identifiziert. Der Vergleich der NMR-Spektren der beiden Äther ließ auf das Vorliegen von cis-trans-Isomeren schließen. Der eingesetzte Crotyl-methyläther war ein Gemisch der cis-trans-Isomeren.

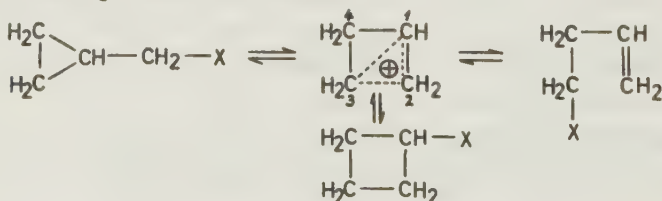
Die Erhöhung der Elektronendichte an der Doppelbindung durch die Methylgruppe am Crotylrest kann als Ursache dafür gelten, daß der erwartete 3-Methyl-1-butenyl-methyläther nicht gebildet wurde. Durch diesen Effekt wird die Cyclopropanbildung begünstigt, die Umlagerung jedoch verhindert.

dukten erkennen. Diese Erkenntnis legt es nahe, den für die Entstehung der Butenylsulfide und Butenyläther vorgeschlagenen Mechanismus auch auf die Bildung der Allylcarbinylhalogenide zu übertragen. Wendet man den Mechanismus an, indem man als einleitenden Schritt den Angriff des Methylen auf das Halogen annimmt, so kommt man zu Verbindungen, die mit den tatsächlich erhaltenen identisch sind:



Man kann jedoch einwenden, daß sich die Analogie nur auf den Bau der Produkte beziehen kann und ein mechanistischer Zusammenhang nicht bestehen muß; d.h. die Übereinstimmung der tatsächlich erhaltenen Produkte mit denen, die nach dem soeben formulierten Mechanismus zu erwarten wären, kann auf Zufall beruhen:

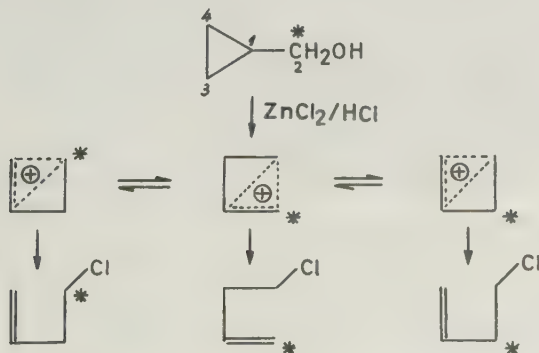
Die Allylcarbinylhalogenide können durch Umlagerung aus den Cyclopropylcarbinylhalogeniden entstanden sein. Diese lagern sich nämlich leicht in Cyclobutyl- und Allylcarbinylhalogenide um, wenn man sie Bedingungen aussetzt, unter denen Carboniumionen auftreten können. Wegen der Leichtigkeit, mit der ganz allgemein Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Allylcarbinyl-derivate ineinander übergeführt werden können, postulieren Roberts und Mitarbeiter⁽²⁶⁾⁽²⁷⁾⁽²⁸⁾ ein bicyclisches Kation, das Bicyclobutoniumion, als gemeinsames Zwischenprodukt, das die Strukturelemente der Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Allylcarbinyl-Kationen enthält:



So lagert sich z.B. Cyclopropylcarbinylchlorid in Cyclobutylchlorid und Allylcarbinylchlorid um. Eine direkte Umlagerung des Cyclopropylcarbinylchlorids auf zwei verschiedenen Wegen zu Cyclobutyl- und Allylcarbinylchlorid konnte durch Versuche mit isotoopenmarkierten Substanzen ausgeschlossen werden.²⁶⁾²⁷⁾

Die positive Ladung erscheint in dem Zwischenprodukt über die C-Atome 1,2 und 3 verteilt. Dies folgt aus der Untersuchung von irreversiblen Carboniumionen-Reaktionen dieses Typs, bei denen jeweils Cyclopropylcarbinyl-, Cyclobutyl- und Allylcarbinyl-derivate in vergleichbaren Verhältnissen isoliert wurden.²⁷⁾²⁸⁾²⁹⁾ Weiterhin wurde gezeigt³⁰⁾³¹⁾³²⁾, daß die Einführung eines Substituenten - z.B. einer Methylgruppe - an den C-Atomen 1,2 oder 3 zu einer Störung der gleichmäßigen Verteilung der positiven Ladung führt, wodurch ein Reaktionsprodukt in überwiegender Menge entsteht.

Bringt man Cyclopropylcarbinol oder Cyclopropylcarbinylchlorid in eine Lösung von Zinkchlorid in konzentrierter Salzsäure (Lucas-Reagenz), so werden sie vollständig in Allylcarbinylchlorid übergeführt. Markiert man C-Atom 2 durch ^{14}C , dann beobachtet man, daß sich das ^{14}C gleichmäßig auf die α -/ β - und endständige Position des Allylcarbinylsystems verteilt²⁷⁾. Da zur Erklärung dieser Beobachtung ein bicyclisches Ion als Zwischenstufe nicht ausreicht, nimmt man eine rasche Gleichgewichtseinstellung zwischen drei solcher Ionen an:



Man kann sich leicht davon überzeugen, daß diese drei Ionen identisch sind, wenn die C-Atome 2, 3 und 4 keine Substituenten tragen und nicht durch Isotopen ersetzt sind. Tragen diese C-Atome jedoch Substituenten - z.B. Methylgruppen -, dann müssen aus den Cyclopropylcarbinyhalogeniden drei verschiedene Allylcarbinyhalogenide entstehen, und zwar in verschiedenen Mengenverhältnissen, da die Substituenten eine ungleichmäßige Verteilung der positiven Ladung im bicyclischen Ion bewirken, sodaß der Anteil der drei Ionen am Gleichgewicht verändert wird.

Man kann nun annehmen, daß während der durch Kupfersalz katalysierten Reaktion von Allylhalogeniden und Diazomethan durch die Polarität des Reaktionsmediums und durch eventuell vorhandene Feuchtigkeit in Verbindung mit dem Kupfersalz eine derartige Umlagerung des Cyclopropylcarbinyhalogenids stattfinden kann. Die Bedingungen sind hier allerdings weit milder als z.B. bei Solvolysen-Reaktionen und begünstigen die Bildung eines Carboniumions nicht.

Diese Überlegungen sollen als Vorbereitung für die Diskussion der Ergebnisse bei den einzelnen Umsetzungen dienen.

1. Reaktionen mit Allylchlorid

Im Reaktionsgemisch der Zersetzung von Diazomethan mit Kupfer(II)-Chlorid in Gegenwart von Allylchlorid wurden gaschromatographisch drei Reaktionsprodukte gefunden. Aus den oben erwähnten Gründen lag die Vermutung nahe, daß es sich bei diesen drei Produkten um die Isomeren Cyclopropylcarbinychlorid, Cyclobutylchlorid und Allylcarbinychlorid handelte. Der Vergleich des Gaschromatogramms mit dem eines aus Cyclopropylcarbinol und Thionylchlorid hergestellten Gemisches aus diesen drei Verbindungen lieferte eine vorläufige Bestätigung dieser Vermutung. Zwei der Produkte wurden gaschromatographisch abgetrennt. Das IR-Spektrum der einen Verbindung stimmte mit dem von Cyclopropylcarbinychlorid überein, das der anderen mit dem von Allylcarbinychlorid. Von der dritten Verbindung konnte aus dem Gemisch keine ausreichende Menge abgetrennt werden.

Auf Grund der gleichen Retentionszeit mit Cyclobutylchlorid kann sie mit einiger Sicherheit für diese Verbindung gehalten werden.

Das Produktgemisch, das bei dieser mehrmals wiederholten Reaktion erhalten wurde, hatte folgende durchschnittliche Zusammensetzung:

Reaktionstemperatur:	10-15°	40-45°
Cyclopropylcarbinylchlorid	85 %	75 %
Cyclobutylchlorid	2 %	5 %
Allylcarbinylchlorid	13 %	20 %

Um festzustellen, ob das Cyclobutylchlorid und insbesondere das Allylcarbinylchlorid Umlagerungsprodukte des Cyclopropylcarbinylchlorids sind, wurde das Reaktionsgemisch mehrere Stunden mit Kupferchlorid gekocht. Das Gaschromatogramm zeigte keine Änderung des Mengenverhältnisses. Im Falle einer Umlagerung hätte man eine Abnahme von Cyclopropylcarbinylchlorid und eine Zunahme von Cyclobutylchlorid und Allylcarbinylchlorid beobachten müssen. Die gewählten Reaktionsbedingungen scheinen für eine Isomerisierung ungeeignet zu sein. Berücksichtigt man diese Tatsache und die Beobachtung, daß bei der Isomerisierung des Cyclopropylcarbinylchlorids unter milden Bedingungen neben einer größeren Menge Cyclobutylchlorid nur wenige Prozente Allylcarbinylchlorid erhalten wurden, so läßt sich das Verhältnis von Cyclobutylchlorid zu Allylcarbinylchlorid bei der hier untersuchten Reaktion kaum mit der Entstehung des Allylcarbinylchlorids durch Umlagerung des Cyclopropylcarbinylchlorids vereinbaren. Das Cyclobutylchlorid ist sicherlich ein Umlagerungsprodukt, das sich erst bei der Gaschromatographie aus dem Cyclopropylcarbinylchlorid gebildet haben kann. Man kommt so zu dem Schluß, daß bei der Umsetzung von Allylchlorid mit Diazomethan wie beim Allylsulfid und den Allylthern zwei Reaktionen nebeneinander ablaufen.

Das Verhältnis, in dem Cyclopropylcarbinylchlorid und Allylcarbinylchlorid gebildet werden, ist nicht nur von der Reaktionstemperatur abhängig, sondern auch vom Anion des Kupfersalzes und vom Lösungsmittel, in dem das Diazomethan gelöst

ist. Der Einfluß des Kupfersalzes ist in der folgenden Tabelle zu erkennen. Der Reihenfolge der Kupfersalze liegt die Abnahme des Verhältnisses von Cyclopropylcarbinylchlorid zu Allylcarbinylchlorid zugrunde:

Katalysator	Ausbeute				
CuCl_2	30%	85%	2%	13%	6,5
CuCl	30%	83%	3%	14%	6
$\text{AgClO}_4 + \text{Cu}$	30%	84%	2%	14%	6
$\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$	40%	78%	3%	18%	4
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN}) \text{BF}_4$	17%	75%	2%	33%	3
CuBr_2	18%	73%	2%	25%	3
CuSO_4	30%	71%	3%	26%	2,5-3
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	30%	67%	4%	29%	2-2,5
CuBr	18%	67%	2%	31%	2-2,5
$\text{Cu}(\text{SbCl}_6)_2$	16%	67%	1%	32%	2
CuJ	12%	63%	1%	36%	2

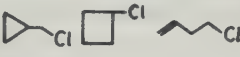
Reaktionstemperatur: 10-15°C, Umsetzungen in Pentan

Bei der Verwendung von Kupfer(II)-Bromid wurden im Reaktionsgemisch geringe Mengen Allylbromid und Spuren von Cyclopropylcarbinylbromid und Allylcarbinylbromid gefunden. Wie ein Versuch zeigte, wird bei der Behandlung von Allylchlorid mit Kupfer(II)-Chlorid ein Teil des Chlors gegen Brom ausgetauscht.

Die Tabelle liefert keine Aussage, mit welcher der Effekt der Kupfersalze erklärt werden könnte. Um eine Erklärung zu finden, müssen ohne Zweifel mehrere Faktoren zusammen berücksichtigt werden, z.B. Ionengröße, Polarität, Beschaffenheit

der Methylen-Kupfersalz-Komplexe u.a.m. Allein die Ionengröße hängt wiederum von sehr vielen Faktoren ab³³⁾; deshalb ist es unmöglich, sie in diesem Falle anzugeben.

Die nächste Tabelle zeigt die Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Lösungsmittel. Mit zunehmendem Dipolmoment des Lösungsmittels sinkt das Mengenverhältnis von Cyclopropylcarbinylchlorid zu Allylcarbinylchlorid. Methylenchlorid lenkt die Reaktion bevorzugt in Richtung auf Allylcarbinylchlorid.

Katalysator	Lösungsmittel	Dipolmoment des Lösungsmittels				Ausbeute
CuCl ₂	n-Pentan	0	85%	2%	13%	30%
CuCl ₂	Äther	1,15 D	77%	2%	21%	21%
CuCl ₂	CH ₂ Cl ₂	1,57 D	37%	8%	55%	31%

Reaktionstemperatur: 10–15°C

2. Reaktion mit Allylbromid

Bei der Umsetzung von Allylbromid mit Diazomethan wurden ebenfalls zwei Reaktionsprodukte erhalten. Sie wurden gaschromatographisch abgetrennt und untersucht. Die höher siedende Verbindung konnte als Cyclopropylcarbinylbromid identifiziert werden. Zu diesem Zweck wurde Cyclopropylcarbinylbromid durch Bromierung des entsprechenden Alkohols hergestellt. Siedepunkt, Brechzahl, Retentionszeit und IR-Spektrum stimmten sehr gut überein. Auf dem gleichen Wege konnte die zweite etwas niedriger siedende Verbindung als Allylcarbinylbromid erkannt werden. Bei der Verwendung von Methylenchlorid als Lösungsmittel wurde noch ein drittes Produkt erhalten. Seine Identität mit Cyclobutylbromid kann nur durch gleiche Retentionszeiten belegt werden.

Die bei 10–15°C mit Kupfer(II)-Chlorid durchgeführte Reaktion lieferte ein Produktgemisch folgender Zusammensetzung:

Lösungsmittel	n-Pentan	Methylenchlorid
Cyclopropylcarbonylbromid	21 %	6 %
Cyclobutylbromid	-	4 %
Allylcarbonylbromid	79 %	90 %
Ausbeute	17 %	29 %

Das Hauptprodukt der Reaktion war Allylcarbonylbromid. Man kann dies auf die wahrscheinlich höhere Polarität des Reaktionsmediums zurückführen oder mit der Theorie erklären, die beim Vergleich der Reaktionen mit Diallylsulfid und Allylthern aufgestellt wurde: Wenn die Allylmethylhalogenide durch den gleichen Mechanismus gebildet werden wie die Butenylsulfide bzw. Butenylther, dann müßte der Angriff des Methylen auf das Brom leichter erfolgen als auf das Chlor.

3. Reaktionen mit β -Methylallylchlorid

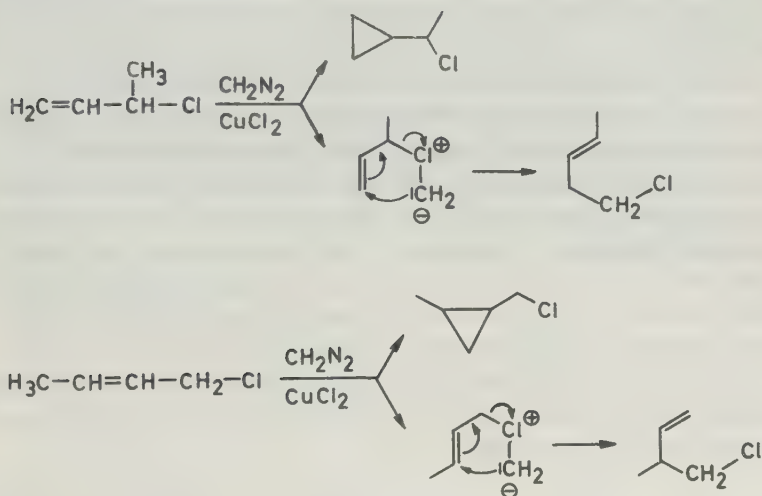
Die Reaktion lieferte in der Hauptsache zwei Produkte, die mit Hilfe der NMR-Spektren als die erwarteten Verbindungen 1-Chlormethyl-1-methyl-cyclopropan³²⁾ und 4-Chlor-2-methyl-buten-(1)³²⁾³⁴⁾ identifiziert wurden. Neben diesen beiden Verbindungen zeigte das Gaschromatogramm noch ein drittes Produkt. Dieses entstand sicherlich erst beim Gaschromatographieren aus dem Cyclopropanderivat, da sich das Mengenverhältnis dieser beiden Verbindungen mit der Temperatur der Säule und des Einspritzblockes änderte. Deshalb liegt die Vermutung nahe, daß es sich bei dieser Verbindung um 1-Chlor-1-methyl-cyclobutan³²⁾³⁵⁾ handelte.

Bei einer Reaktionstemperatur von 10-15° wurde mit Kupfer(II)-Chlorid ein Gemisch folgender Zusammensetzung erhalten:

Lösungsmittel	n-Pentan	Methylenchlorid
1-Chlormethyl-1-methyl-cyclopropan	70 %	34 %
4-Chlor-2-methyl-buten-(1)	25 %	59 %
1-Chlor-1-methyl-cyclobutan(?)	5 %	7 %
Ausbeute	18 %	30 %

4. Reaktionen mit α -Methylallylchlorid und Crotylchlorid

Die Vermutung, daß bei der Zersetzung von Diazomethan mit Kupfer(II)-Chlorid in Gegenwart von Allylhalogeniden dieselben Reaktionen ablaufen, die bei den entsprechenden Umsetzungen mit Diallylsulfid und Allyläthern mit Diazomethan beobachtet wurden, ließ als Reaktionsprodukte bei Einsatz von α -Methylallylchlorid Cyclopropyl-methyl-carbinylchlorid und 5-Chlor-penten(2) und bei Einsatz von Crotylchlorid 2-Methyl-cyclopropylcarbinylchlorid und 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) erwarten:



α -Methylallylchlorid und Crotylchlorid lagern sich ineinander um. Deshalb enthalten α -Methylallylchlorid und Crotylchlorid stets etwas des anderen Isomeren:

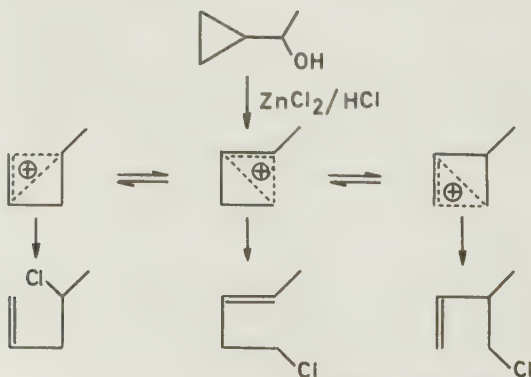


Es wurde berichtet, daß diese Umlagerung durch Kupfersalze katalysiert wird³⁶⁾. Da sich diese Erscheinung bei den beabsichtigten Reaktionen störend ausgewirkt hätte, wurden α -Methylallylchlorid und Crotylchlorid einige Zeit mit Kupfer(II)-

Chlorid gekocht. Danach war jedoch keine Zunahme von Crotylchlorid bzw. α -Methylallylchlorid zu beobachten.

Bei der Umsetzung von α -Methylallylchlorid und Crotylchlorid mit Diazomethan wurden - wie die gaschromatographische Untersuchung zeigte - jeweils mehr als zwei Produkte erhalten. Von den gaschromatographisch abgetrennten Hauptprodukten wurden NMR-Spektren aufgenommen, welche bewiesen, daß die erwarteten Verbindungen entstanden waren. Aus Crotylchlorid hatte sich neben 2-Methyl-cyclopropylcarbinylchlorid und 4-Chlor-3-Methyl-buten-(1) noch eine dritte Verbindung in größerer Menge gebildet, welche nach dem NMR-Spektrum das cis-Isomere von 2-Methyl-cyclopropylcarbinylchlorid oder 2-Methyl-cyclobutan sein könnte.

Um die Strukturbeweise zu vermehren, wurden 5-Chlor-penten-(2) und Cyclopropyl-methyl-carbinylchlorid auf anderen, bekannten Wegen dargestellt. M.Hanack und H.Eggensperger³⁷⁾ berichteten, aus Cyclopropyl-methyl-carbinol mit Lucas-Reagenz nur trans-5-Chlor-penten-(2) erhalten zu haben. Die Nacharbeitung dieses Verfahrens lieferte jedoch ein Gemisch von trans-5-Chlor-penten-(2) und 4-Chlor-penten-(1). Daneben wurden Spuren von 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) und wenige Prozente einer vierten Verbindung, vermutlich cis-5-Chlor-penten-(2), gefunden. Dieses Gemisch ist nach den Ausführungen in der Einleitung zu diesem Kapitel bei dieser Reaktion zu erwarten. Das folgende Schema verdeutlicht dies:



Zur Erklärung für das Fehlen von 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) im Gemisch kann angeführt werden, daß nur diejenigen bicyclischen Kationen wesentlich am Gleichgewicht beteiligt sind, bei denen sich die positive Ladung bevorzugt an dem methylsubstituierten C-Atom befinden kann.

Die prozentuale Zusammensetzung des Isomerengemisches war bei wiederholten Versuchen unterschiedlich:

aus Cyclopropyl-methyl-carbinol
+ Lucas-Reagenz

	1.Versuch	2.Versuch	3.Versuch
cis-5-Chlor-penten-(2)	9 %	9 %	4 %
trans-5-Chlor-penten-(2)	67 %	60 %	41 %
4-Chlor-penten-(1)	24 %	31 %	55 %
4-Chlor-3-methyl- buten-(1)	Spuren	-	-

Die Einwirkung von Lucas-Reagenz auf 2-Methyl-cyclopropyl-carbinol und auf das vermutliche cis-2-Methyl-cyclopropylcarbinylnchlorid oder 2-Methyl-cyclobutylchlorid, das bei der Reaktion von Crotylchlorid mit Diazomethan erhalten worden war, lieferte dieselben Produkte:

	Aus 2-Methyl-cyclo- propylcarbinol:	Aus 2-Methyl-cyclopropyl- carbinylnchlorid (?):
cis-5-Chlor-penten-(2)	3 %	10 %
trans-5-Chlor-penten-(2)	29 %	53 %
4-Chlor-penten-(1)	68 %	37 %
4-Chlor-3-methyl- buten-(1)	-	-

Die Umsetzung von Cyclopropyl-methyl-carbinol mit Phosphorpentachlorid nach Hanack und Eggensperger³⁷⁾ führte auch bei tiefer Temperatur nicht zu reinem Cyclopropyl-methyl-carbinylnchlorid. Auch das aus α -Methylallylchlorid und Diazomethan gebildete, gaschromatographisch aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte Cyclopropyl-methyl-carbinylnchlorid war unreinigt. Die Verunreinigungen sind mit Sicherheit Umlagerungsprodukte:

	Cyclopropyl- methyl-carbinol + PCl_5	Cyclopropyl- methyl-carbinyl- chlorid aus α - Methylallylchlorid
cis-5-Chlor-penten-(2)	5 %	3 %
trans-5-Chlor-penten-(2)	28 %	18 %
4-Chlor-penten-(1)	4 %	2 %
4-Chlor-3-methyl- buten-(1)	-	-
<u>Cyclopropyl-methyl- carbinylchlorid</u>	56 %	71 %
unbekannte Verbindung	4 %	2 %

Durch Vergleich der IR-Spektren und Retentionszeiten der aus α -Methylallylchlorid und Crotylchlorid mit Diazomethan und Kupfer(II)-Chlorid erhaltenen Produkte mit denen der aus Cyclopropyl-methyl-carbinol mit Lucas-Reagenz und Phosphor-pentachlorid hergestellten Verbindungen konnte nun die Zusammensetzung der beiden Reaktionsgemische ermittelt werden:

Reaktion: α -Methylallylchlorid + $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuCl}_2$

6 % cis-5-Chlor-penten-(2)
 32 % trans-5-Chlor-penten-(2)
 61 % Cyclopropyl-methyl-carbinylchlorid
 1 % 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) (?)
 Spuren von 4-Chlor-penten-(1) (?)
 Ausbeute: 25 %

Reaktion: Crotylchlorid + $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{CuCl}_2$

15 % 2-Methyl-cyclopropylcarbinylchlorid
 (? , cis?)
 3 % 5-Chlor-penten-(2)
 55 % 2-Methyl-cyclopropylcarbinylchlorid
 (trans?)
 25 % 4-Chlor-3-methyl-buten-(1)
 2 % 4-Chlor-penten-(1)
 Ausbeute: 20 %

Wie man erkennt, sind die Hauptprodukte die erwarteten Produkte. Damit wird die Vermutung bestätigt, daß bei der Umsetzung von Allylhalogeniden mit Diazomethan unter Kupfersalzkatalyse zwei Reaktionen nebeneinander ablaufen. Die eine Reaktion führt zu Cyclopropylcarbinylderivaten, die andere zu Allylcarbinylderivaten. Daß bei der zweiten Reaktion eine vollständige Allylumlagerung stattfindet, beweisen die nächsten Versuche.

5. Reaktionen mit β -Chlorallylchlorid und β -Chlorallylchlorid- β - d_1

Die Reaktion von β -Chlorallylchlorid lieferte erwartungsgemäß 1-Chlor-1-chlormethyl-cyclopropan und 2,4-Dichlorbuten-(1). Als Beweis dienten die NMR-Spektren (Abb. 8,9) und die Werte der C-H-Analyse. Ein weiteres, drittes Produkt, das in geringer Menge entstand, könnte 1,1-Dichlorcyclobutan sein. Das Produktgemisch hatte die Zusammensetzung:

Lösungsmittel:	n-Pentan	n-Pentan	CH_2Cl_2
Reaktionstemp.:	10-15°	50-55°	10-15°
1-Chlor-1-Chlormethyl-cyclopropan	34 %	30 %	24 %
2,4-Dichlorbuten-(1)	53 %	67 %	74 %
1,1-Dichlorcyclobutan (?)	13 %	3 %	2 %
Ausbeute:	17 %	25 %	25 %

Um den Mechanismus der Bildung von 2,4-Dichlorbuten-(1) aufzuklären, wurde die Reaktion mit deuteriertem β -Chlorallylchlorid wiederholt. β -Chlorallylchlorid- β - d_1 konnte leicht hergestellt werden, indem ein Gemisch von Deuteriumchloridgas und Propargylchloriddampf über Aktivkohle geleitet wurde, die 3 % Quecksilber(II)-Chlorid enthielt. Als Nebenprodukte entstanden dabei cis- und trans-1,3-Dichlorpropen-2- d_1 :

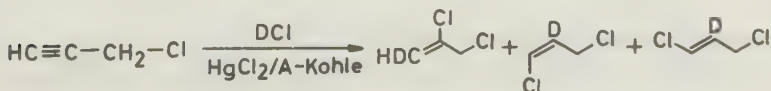


Abbildung 7

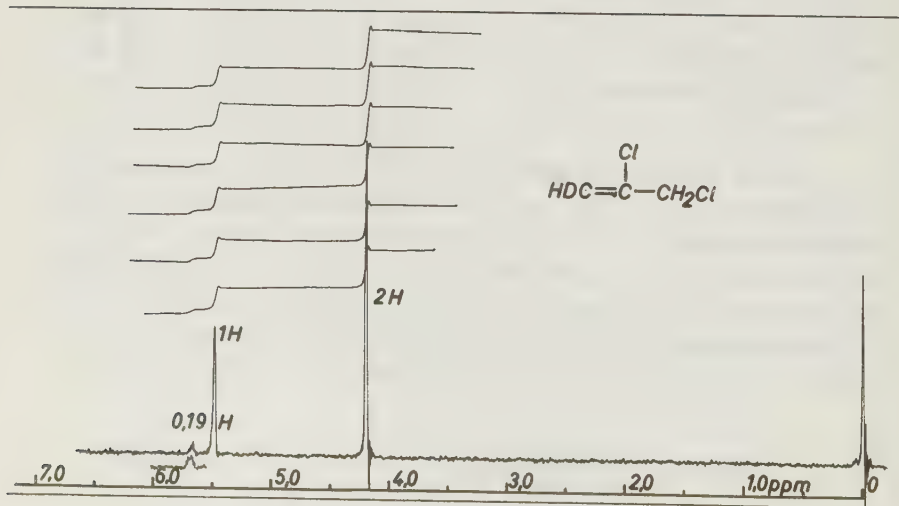
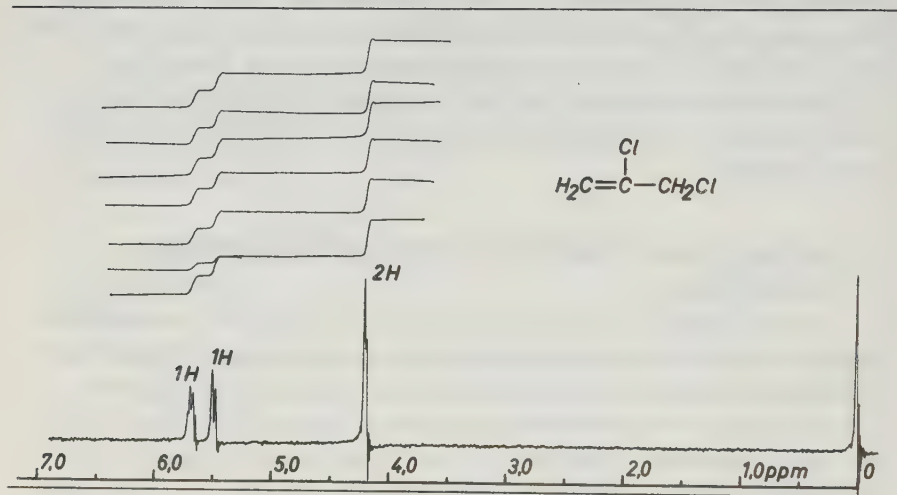


Abbildung 8

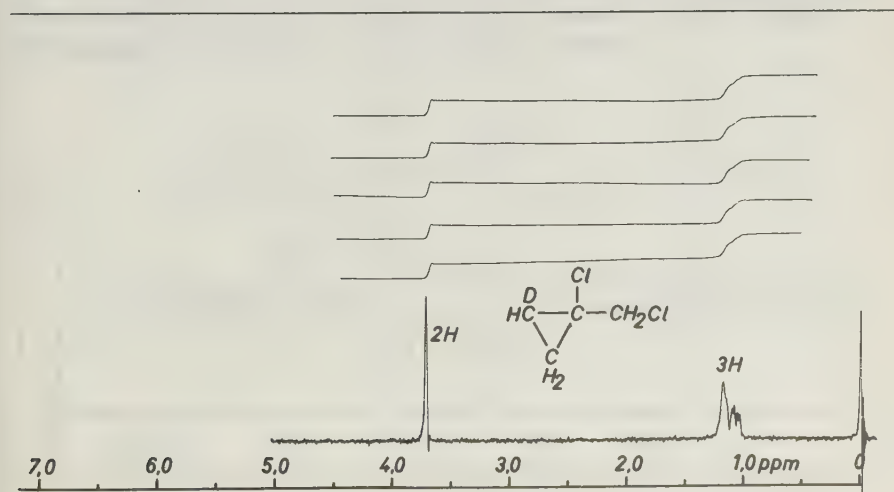
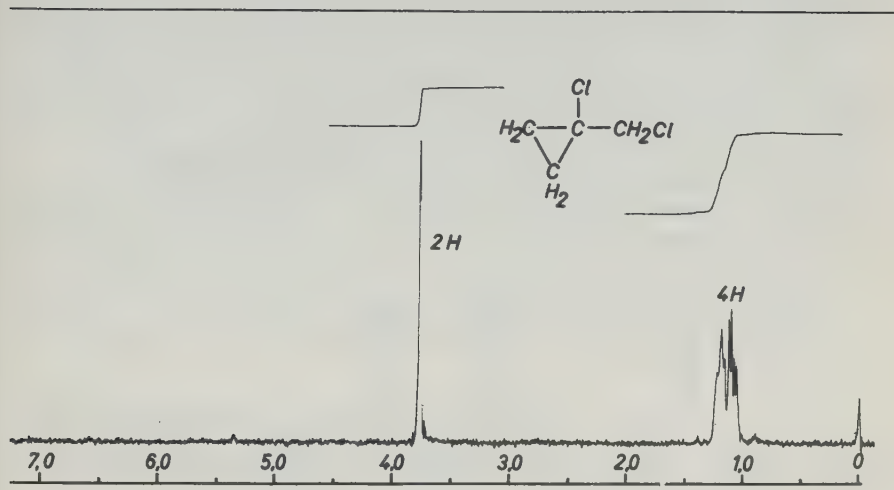
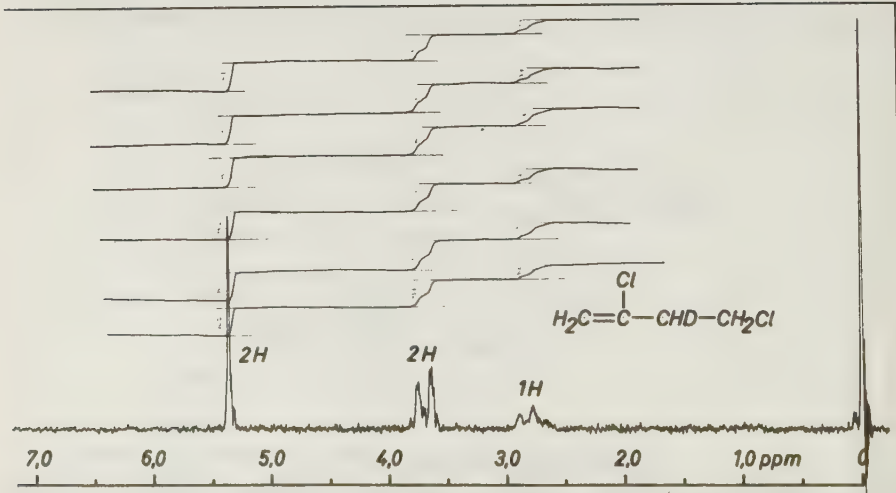
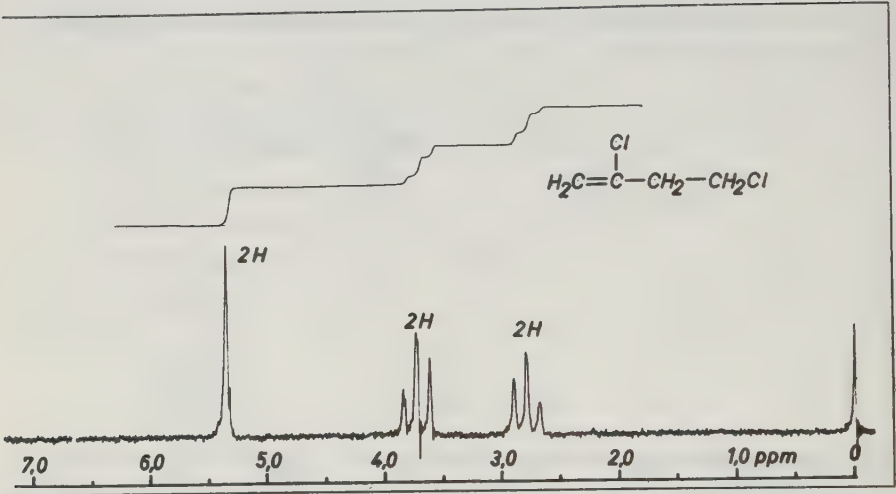
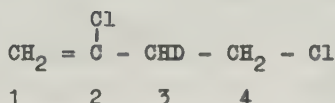


Abbildung 9



Deuteriumchlorid wurde durch Zersetzung von Phosphorpentachlorid mit schwerem Wasser erzeugt. Da das käufliche Phosphorpentachlorid nie völlig protonenfrei ist, wurde das erhaltene β -Chlorallylchlorid mit Hilfe des NMR-Spektrums auf den Deuterierungsgrad geprüft. Das Spektrum (Abb. 7) ließ erkennen, daß 80 % des β -Chlorallylchlorids in γ -Stellung deuteriert waren.

Das β -Chlorallylchlorid- γ - d_1 wurde mit Diazomethan umgesetzt. Von den abgetrennten Reaktionsprodukten wurden die NMR-Spektren aufgenommen, welche genaue Auskunft über die Stellung des Deuteriums gaben: Im Cyclopropanderivat befand sich das Deuterium wie erwartet an einem Ring-C-Atom, im 2,4-Dichlorbuten-(1) am C-Atom 3, was man in Abb. 9 erstens am Intensitätsverhältnis und zweitens am Dublett der $-CH_2-Cl$ -Protonen erkennt:



Diese Tatsache beweist, daß 2,4-Dichlorbuten-(1) unter vollständiger Allylumlagerung gebildet wird. Der Reaktionsverlauf kann deshalb mit dem für die Bildung von Butenylsulfiden und Butenyläthern aus Diallylsulfid bzw. Allyläthern vorgeschlagenen Ylid-Mechanismus gedeutet werden:



Entstünde das 2,4-Dichlorbuten-(1) durch Umlagerung des 1-Chlor-1-chlormethyl-cyclopropane, dann müßte sich das Deuterium auf die C-Atome 1,3 und 4 verteilen.

IV. Zusammenfassung

Die Zersetzung von Diazomethan mit Kupfersalzen in Gegenwart von Allylsulfiden, Allylthern und Allylhalogeniden führt zu Cyclopropylcarbinyl- und Butenylderivaten. Die Bildung der Cyclopropanderivate entspricht bekannten Beispielen¹⁻⁷⁾. Die Butenylderivate entstehen weder durch Umlagerung der Cyclopropylcarbinylderivate noch durch Einschlebung des Methylens zwischen C-Atom und Heteroatom. Mit methylsubstituierten und deuterierten Allylverbindungen konnte gezeigt werden, daß während der Bildung der Butenylderivate eine vollständige Allylumlagerung stattfindet. Die Reaktion wird als elektrophiler Angriff des Methylens auf das Heteroatom mit anschließender S_N1' -Reaktion gedeutet:



1) a) $X=S; R_1, R_2, R_3=H, R_4=Allyl$

b) $X=O; R_1, R_2, R_3=H; R_4=Allyl$

c) $X=O; R_1, R_2, R_3=H; R_4=CH_3$

d) $X=O; R_1=CH_3; R_2, R_3=H; R_4=CH_3$

2) $R_4-X=Hlg.$

a) $Hlg.=Cl; R_1, R_2, R_3=H$

b) $Hlg.=Br; R_1, R_2, R_3=H$

c) $Hlg.=Cl; R_1=CH_3; R_2, R_3=H$

d) $Hlg.=Cl; R_1, R_3=H; R_2=CH_3$

e) $Hlg.=Cl; R_1, R_2=H; R_3=CH_3$

f) $Hlg.=Cl; R_1, R_3=H; R_2=Cl$

Ein ähnlicher Reaktionsverlauf konnte bei der Einwirkung von Alkali auf Diallyl-alkyl-sulfoniumsalze (Stevens-Umlagerung) beobachtet werden. Mit deuteriertem Ausgangsmaterial konnte festgestellt werden, daß die Wanderung eines Allylrestes an die α -Stellung des anderen unter vollständiger Allylumlagerung verläuft:



C. Experimenteller Teil

I. Herstellung der wasserfreien Kupfersalze

- 1.) Kupfer(II)-Chlorid.
Durch Entwässern von $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit Thionylchlorid³⁸⁾.
- 2.) Kupfer(I)-Chlorid.
Durch Reinigung von käuflichem CuCl ³⁹⁾.
- 3.) Kupfer(II)-Bromid.
Riedel de Haen.
- 4.) Kupfer(I)-Bromid.
Durch Reduktion von Kupfersulfat mit schwefliger Säure in Gegenwart von Kaliumbromid⁴⁰⁾.
- 5.) Kupfer(I)-Jodid.
Durch Reduktion von Kupfersulfat mit schwefliger Säure in Gegenwart von Kaliumjodid⁴⁰⁾.
- 6.) Kupfer(II)-Sulfat.
Entwässern von $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen auf 350° unter Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe⁴¹⁾.
- 7.) Silberperchlorat.
Durch Behandeln von Silberoxid mit Perchlorsäure⁴²⁾.
- 8.) Kupfer(II)-Acetat.
Durch Umsetzung von $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ mit Acetanhydrid⁴³⁾.
- 9.) Basisches Kupfer(II)-Perchlorat, $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$.
Entwässern von $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen auf 175° ⁴⁴⁾.
- 10.) Tetraacetonitrilo-Kupfer(I)-Fluoroborat, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4\text{BF}_4$.
Durch Umsetzung von Cu_2O mit Acetonitril und Borfluorid=ätherat⁴⁵⁾.
- 11.) Kupfer(II)-Hexachloroantimonat, $\text{Cu}(\text{SbCl}_6)_2$.
Durch Versetzen von Antimonpentachlorid mit einer Lösung von CuCl_2 in Salzsäure⁴⁶⁾.

II. Diazomethan

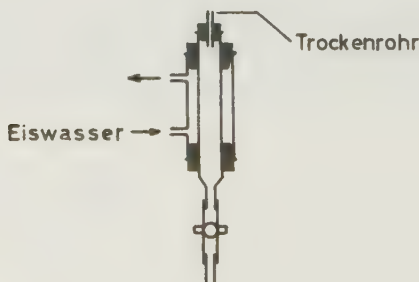
Diazomethan wurde nach der Methode von F.Arndt^{47a)} aus Nitrosomethylharnstoff^{47b)} durch Umsetzung mit 40prozentiger Kalilauge entwickelt. Als Lösungsmittel diente n-Pentan. In einigen Fällen wurden auch Äther und Methylenchlorid verwendet.

Für jede Reaktion mit ca. 0,16-0,17 Mol Allylverbindung wurde folgender Ansatz ausgeführt:

- 5 g (0,048 Mol) Nitrosomethylharnstoff
- 15 ml 40prozentig. Kalilauge
- 60 ml n-Pentan

Die Reaktionsprodukte entstanden immer in nur geringer Ausbeute. Um von ihnen für die spektroskopischen Untersuchungen eine ausreichende Menge abtrennen zu können, wurde deshalb das Reaktionsgemisch nach Abdestillieren der Hauptmenge des Pentans erneut mit Diazomethan umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eine einfache Umsetzung und auf eingesetztes Diazomethan. Dabei wurde der Diazomethandarstellung eine 75-prozentige Ausbeute zugrundegelegt.

Als Apparatur für die Zersetzung von Diazomethan diente ein 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und kühlbarem Tropftrichter. Zur Herstellung des Tropftrichters wurde ein weites Glasrohr (30 cm lang, 2 cm Ø) mit einem Kühlmantel mit Anschlußzapfen für Wasserschläuche versehen und das eine Ende zu einem 3 cm langen Rohr von 0,5 cm Durchmesser ausgezogen. Über dieses Ende wurde ein Stück PVC-Schlauch mit Quetschhahn



gezogen. Auf den Dreihalskolben wurde ein gebogenes, bis etwa 2 cm über den Kolbenboden ragendes Glasrohr mittels einer Quickfit-Hülse aufgesetzt und mit diesem der Tropftrichter über den PVC-Schlauch verbunden.

In dem Dreihalskolben wurden 0,16-0,17 Mol der betreffenden Allylverbindung und ca. 0,2 g Kupfersalz vorgelegt, der Kolben in ein Wasserbad von 10° gesetzt und die Diazomethanlösung in den mit Eiswasser gekühlten Tropftrichter gegossen. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurde die Diazomethanlösung langsam zu der Allylverbindung getropft, wobei sich die Reaktion durch Gasentwicklung bemerkbar machte. Wenn alles Diazomethan zugetropft war, wurde 30 min weitergerührt und anschließend das Reaktionsgemisch vom Kupfersalz abfiltriert. Das Abdestillieren des Lösungsmittels und eines Teils der Allylverbindung zur Anreicherung der Reaktionsprodukte erfolgte über eine 40 cm lange Vigreux-Kolonne und mußte sehr langsam und sorgfältig durchgeführt werden, da sonst auch ein Teil der Reaktionsprodukte abdestillierte. Bei einem Rückstand von 10 bis 15 ml wurde die Destillation abgebrochen. Durch Abziehen im Vakuum und Auffangen in einer auf -60° gekühlten Falle wurden die Produkte von geringen Mengen schmieriger und fester Substanzen befreit. Sie wurde anschließend gaschromatographisch untersucht.

III. Gaschromatographie

Für alle gaschromatographischen Analysen wurde das Gerät "Perkin-Elmer F6/1HF" mit Wärmeleitfähigkeitsdetektor benutzt. Die Einstelldaten werden unten bei der Beschreibung der einzelnen Versuche angegeben.

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme geschah durch Berechnung der Peakflächen aus Halbwertsbreite und Höhe ohne Berücksichtigung der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit der einzelnen Verbindungen.

Zur Abtrennung der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch diente ein in unserem Institut gebauter Gaschromatograph (Säule: 200x20 mm, Trägergas: Helium).

IV. Spektren

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord und die NMR-Spektren mit einem Varian A-60 Gerät aufgenommen.

V. Ausgangsverbindungen, Reaktionsprodukte und Vergleichs-
substanzen

Ausgangsverbindungen, über die im folgenden keine näheren Angaben gemacht werden, waren käufliche Produkte.

1. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Diallylsulfid

a) Reaktionsprodukte

Allyl-butenyl-sulfid: Kp.: 159° , n_D^{24} : 1,4829

$C_7H_{12}S$, Molgew.: 128,2

	C	H	S
Ber.	65,57 %	9,43 %	25,00 %
Gef.	65,55 %	9,04 %	24,26 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 5

Allyl-cyclopropylcarbinyl-sulfid: Kp.: 162° , n_D^{23} : 1,4953

	C	H	S
Ber.	65,57 %	9,43 %	25,00 %
Gef.	65,07 %	9,17 %	24,02 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 4

Dibutenylsulfid: Kp.: 178° , n_D^{20} : 1,4836

$C_8H_{14}S$, Molgew.: 142,2

	C	H	S
Ber.	67,54 %	9,92 %	22,54 %
Gef.	67,37 %	9,74 %	22,77 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 6

b) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 145° , H_2 , 90 ml/min

Retentionszeiten: Diallylsulfid 2,7 min, Allyl-butenyl-sulfid 4,6 min, Allyl-cyclopropylcarbinyl-sulfid 6,0 min, Dibutenylsulfid 8,2 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 200 x 20 mm, 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 135°, Helium, 0,5 kg/cm².

c) Darstellung von Diallylsulfid- $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -d₄

Deuteriertes Diallylsulfid wurde durch Deuterierung von Diallylsulfoxid und anschließender Reduktion hergestellt.

Darstellung von Diallylsulfoxid²²⁾:

45 g (0,4 Mol) Diallylsulfid wurden unter leichtem Erwärmen in 80 ml Eisessig gelöst und unter Kühlung mit 30 ml 30-prozentiger Wasserstoffperoxidlösung versetzt. Die Mischung wurde 2 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen und danach der Eisessig im Vakuum abdestilliert. Bei der Destillation des Rückstandes im Vakuum von 14-15 mm ging das Diallylsulfoxid bei 117-118° über. Ausbeute: 26 g (50 % d.Th.).

Deuterierung und Reduktion des Diallylsulfoxids:

15 g (0,115 Mol) Diallylsulfoxid wurden in 50 ml D₂O gelöst und eine Lösung von 200 mg Natrium in 2 ml D₂O zugegeben. Die Mischung wurde 2 Tage bei 40° stehengelassen. Dann wurde das schwere Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen, der Rückstand erneut in 50 ml D₂O aufgenommen und 1 Tag bei 40° stehengelassen. Danach wurde mit wenig 2n-Salzsäure angesäuert, mit 50 ml Wasser (H₂O) verdünnt und 28 g Na₂S₂O₅ (ca. 0,15 Mol) portionsweise unter Schütteln zugesetzt. Nach zweitägigem Durchrühren der Mischung bei 50° wurde das abgeschiedene Diallylsulfid im Scheidetrichter abgetrennt und destilliert: Kp.: 139-139,5°

Ausbeute: 6,5 g (48 % d.Th., bez. auf das Sulfoxid)

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 3

2. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Diallyläther

a) Reaktionsprodukte

Allyl-butenyläther: Die aus dem Reaktionsgemisch angetrennte Mengereichte nur zur Aufnahme des IR-Spektrums.

Allyl-cyclopropylcarbinylläther: Kp.: 125° , n_D^{20} : 1,4300

$C_7H_{12}O$, Molgew.: 112,2

	C	H
Ber.	74,95 %	10,78 %
Gef.	74,76 %	10,51 %

NMR-Spektrum: 0-0,67 ppm Multiplett, 4H; 0,67-1,25 ppm, Multiplett, 1H; 3,21 ppm Dublett, 2H; 3,9 ppm Dublett, 2H; 4,9-5,4 ppm Multiplett, 2H; 5,57-6,17 ppm Multiplett, 1H.

b) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), Flammenionisations-Detektor (FID), 80° , N_2 ,
Strömungsteilung 1:6, 1,3 kg/cm².

Retentionszeiten: Diallylläther 3,9 min, Allyl-butenyläther 7,7 min, Allyl-cyclopropylcarbinylläther 11,2 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 200 x 20 mm, Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 80° , Helium, 0,4 kg/cm².

c) Vergleichssubstanz

Darstellung von Allyl-butenyläther

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Trok=kenrohr und Tropftrichter wurden 3 g einer 50prozentigen Na=triumhydridpaste (ca. 0,06 Mol) in 40 ml abs. Äther aufge=schlämmt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden 4 g (0,055 Mol) 3-Buten-1-ol zugetropft und die Mischung 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Danach wurden 10 g (0,083 Mol) Allyl=bromid zugesetzt und die Mischung erneut 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Schließlich wurden vorsichtig 10 ml Wasser zugegeben, die ätherische Phase abgetrennt und mit $CaCl_2$ getrocknet. Bei der Destillation ging der Allyl-butenyläther bei $112-113^{\circ}$ über. Ausbeute: 2 g (32 % d.Th.). Kp.: 113° , n_D^{23} : 1,4190

$C_7H_{12}O$, Molgew.: 116,2

	C	H
Ber.	74,95 %	10,78 %
Gef.	74,86 %	10,77 %

NMR-Spektrum: 2,30 ppm Quadruplett, 2H; 3,47 ppm Triplet, 2H; 3,95 ppm Dublett, 2H; 4,87-5,48 ppm Multiplett, 4H; 5,55-6,25 ppm Multiplett, 2H.

3. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Allyl-methyläther

a) Darstellung von Allyl-methyläther⁴⁸⁾

In einem 500 ml-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wurden 23 g (1 Mol) Natrium in 200 g Methanol gelöst. Dazu wurden bei 40° 121 g (1 Mol) Allylbromid in 50 ml Methanol getropft. Das vom ausgeschiedenen NaBr abfiltrierte Reaktionsgemisch wurde über eine 40 cm lange Füllkörperlösungskolonne destilliert. Bei 41-51° gingen 70 g Rohprodukt über, das noch Methanol enthielt. Es wurde mit Wasser ausgeschüttelt, mit MgSO_4 getrocknet und erneut destilliert. Ausbeute: 40 g (55 % d.Th.), Kp.: 40,5-41,5°.

b) Reaktionsprodukte

Butenyl-methyläther: Die aus dem Reaktionsgemisch abgetrennte Menge reichte nur zur Aufnahme des IR-Spektrums.

Cyclopropylcarbinyl-methyläther: Kp.: 78°, n_D^{20} : 1,4018

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, Molgew.: 86,1

	C	H
Ber.	69,72 %	11,71 %
Gef.	70,01 %	11,76 %

c) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 50°, H_2 , 70 ml/min.

Retentionszeiten: Allyl-methyläther 2,7 min, Butenyl-methyläther 5,7 min, Cyclopropyl-methyläther 9,1 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 200 x 20 mm, 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 50°, Helium.

d) Vergleichssubstanzen

Darstellung von Butenyl-methyläther:

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Trockenrohr wurden 2,5 g einer 50prozentigen Natriumhydridpaste (ca. 0,05 Mol) in 40 ml abs. Äther aufgeschlämmt. Unter Rühren mit einem Magnetrührer wurden 7 g (0,097 Mol) Butenol zugetropft und die Mischung 2 Tage unter Rückfluß gekocht. Der größte Teil des Äthers wurde am Rotationsverdampfer abgezogen. Zum Rückstand wurden unter Rühren 20 g (0,14 Mol) Methyljodid getropft und die Mischung 4 Stdn. unter Erwärmen durchgerührt. Dann wurden 20 ml Wasser zugegeben, die organische Phase abgetrennt und nach dem Trocknen mit MgSO_4 destilliert. Der Butenyl-methyläther ging bei $70-72^\circ$ über. Ausbeute: 0,8 g, Kp.: 71° , $n_D^{21,5}$: 1,3952

$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$, Molgew.: 86,1

	C	H
Ber.	69,72 %	11,71 %
Gef.	69,21 %	11,66 %

Darstellung von Cyclopropylcarbinyl-methyläther

Das benötigte Cyclopropylcarbinol wurde durch Reduktion von Cyclopropan-carbonsäure mit LiAlH_4 nach Nystrom und Brown⁴⁸⁾ hergestellt. Cyclopropan-carbonsäure wurde nach der Vorschrift von Geffery und Vogel⁴⁹⁾ aus Cyclopropylmethylketon durch Umsetzung mit Brom und Natronlauge erhalten:

Ansatz: 22 g (0,26 Mol) Cyclopropylmethylketon

126 g (0,79 Mol) Brom

84 g (2,1 Mol) NaOH in 700 ml Wasser

Das alkalische Reaktionsgemisch wurde mit konzentrierter Salzsäure gegen Kongorot angesäuert und 4 mal mit je 200 ml Äther extrahiert. Der Äther wurde abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert:

Ausbeute: 17 g (76 % d.Th.), Kp._{20mm}: $90-92^\circ$, n_D^{22} : 1,4365

Reduktion der Cyclopropancarbonsäure:

Ansatz: 10 g (0,26 Mol) LiAlH_4

17 g (0,2 Mol) Cyclopropancarbonsäure

Das Reaktionsgemisch wurde vorsichtig mit 300 ml $2\text{n-H}_2\text{SO}_4$ versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt und der Äther abgezogen. Nach dem Trocknen mit Na_2SO_4 wurde der Rückstand destilliert:

Ausbeute: 7 g (55 % d.Th.), Kp.: $122-124^\circ$, n_D^{18} : 1,4311

Das Cyclopropylcarbinol wurde nach der gleichen Methode wie bei der Darstellung von Allyl-butenyläther beschrieben veräthert:

Ansatz: 2,5 g (0,035 Mol) Cyclopropylcarbinol

2,5 g 50prozentige NaH-Paste (ca. 0,05 Mol) in 20 ml Äther

8 g (0,056 Mol) Methyljodid

Das Reaktionsgemisch wurde mit 15 ml Wasser versetzt, die ätherische Schicht abgetrennt, mit CaCl_2 getrocknet und destilliert:

Ausbeute: 0,6 g Cyclopropylcarbinyl-methyläther (20 % d.Th.)

Kp.: $78-79^\circ$, n_D^{22} : 1,3998

4. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Crotyl-methyläther

a) Darstellung von Crotyl-methyläther

In einem 1l-Dreihalskolben mit Rückflußkühler, Rührer und Tropftrichter wurden 29 g (ca. 1,25 Mol) Natrium in 300 ml Methanol gelöst. Bei 70° wurden 135 g (1 Mol) Crotylbromid zuge tropft und 6 Stdn. gerührt. Danach wurden 400 ml Wasser zugegeben, der Äther abgetrennt, über CaCl_2 getrocknet und destilliert: Bei $76-78^\circ$ gingen 30 g Rohprodukt über, das noch Crotylbromid enthielt und deshalb erneut destilliert wurde.

Ausbeute: 23 g (27 % d.Th., bez. auf Crotylbromid),

Kp.: $78-79^\circ$ (Lit.⁵¹): 79°)

Das Produkt war ein Gemisch von cis- und trans-Crotyl-methyläther.

b) Reaktionsprodukte

2-Methyl-cyclopropylcarbinyl-methyläther (trans ?):

Kp.: 92-93°

 $C_6H_{12}O$, Molgew.: 100,2

	C	H
Ber.	71,95 %	12,08 %
Gef.	70,88 %	11,79 %

NMR-Spektrum: 0,05-0,95 ppm Multipllett, 4H; 1,07 ppm Dublett, 3H; 2,87-3,50 ppm Multipllett + Singulett, 5H.

2-Methyl-cyclopropylcarbinyl-methyläther (?, cis?): verunreinigt, Kp.: 95-96°

	C	H
Ber.	71,95 %	12,08 %
Gef.	71,05 %	10,74 %

NMR-Spektrum: 0-1 ppm Multipllett, 1,05 ppm Dublett (?), 3-3,5 ppm Multipllett + Singulett; weitere Signale (Singulett) bei 2,27 ppm, 3,72 ppm, 7,10 ppm und 7,38 ppm, wahrscheinlich von Verunreinigung.

c) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 60°, H_2 , 60,5 ml/min.

Retentionszeiten: Crotyl-methyläther 5,8 min, 2-Methylcyclopropylcarbinyl-methyläther (trans?) 10,3 min, 2-Methyl-cyclopropylcarbinyl-methyläther (?, cis?) 13,1 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule 200 x 20 mm, 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 50°, Helium.

5. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Allylchlorid

a) Reaktionsprodukte

Allylcarbinylchlorid (Butenylchlorid): Kp.: 74°, n_D^{20} : 1,4233

Cyclopropylcarbinylchlorid: Kp.: 85-86°, n_D^{20} : 1,4341

b) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 75°, H₂, 62 ml/min.

Retentionszeiten: Allylchlorid 3,2 min, Allylcarbinylchlorid 4,7 min, Cyclobutylchlorid 6,3 min, Cyclopropylcarbinylchlorid 7,0 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 70°, Helium.

c) Vergleichssubstanzen

Gemisch aus Cyclopropylcarbinylchlorid, Cyclobutylchlorid und Allylcarbinylchlorid.

Nach Roberts und Mazur²⁸⁾ wurde Cyclopropylcarbinol mit Thionylchlorid umgesetzt:

Ansatz: 3 g (0,042 Mol) Cyclopropylcarbinol + 4 Tr. Pyridin
5 g (0,042 Mol) Thionylchlorid

Zu dem mit Pyridin versetzten Alkohol wurde das Thionylchlorid langsam zugetropft. Danach wurde das Reaktionsgemisch 30 min unter Rückfluß gekocht und fraktioniert destilliert:

2. Fraktion: Kp.: 84-86°, 1,8 g.

Die Zusammensetzung des Gemisches wurde gaschromatographisch ermittelt:

70 % Cyclopropylcarbinylchlorid
26 % Cyclobutylchlorid
4 % Allylcarbinylchlorid

Das Cyclopropylcarbinylchlorid wurde gaschromatographisch abgetrennt:

Kp.: 86°, n_D^{20} : 1,4342

Darstellung von Allylcarbinylchlorid:

Durch Chlorierung von 3-Buten-1-ol mit Thionylchlorid²⁸⁾

Kp.: 74-74,5°, n_D^{20} : 1,4233

6. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Allylbromid

a) Reaktionsprodukte

Allylcarbinylbromid (Butenylbromid): Kp.: 97-98°, n_D^{20} : 1,4609
 Cyclopropylcarbinylbromid: Kp.: 109-110°, n_D^{21} : 1,4747

b) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 85°, H₂, 62 ml/min.

Retentionszeiten: Allylbromid 4,1 min, Allylcarbinylbromid
 8,4 min, Cyclobutylbromid 11,8 min, Cyclopropylcarbinylbromid 12,7 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf
 Kieselgur, 80°, Helium, 0,4 kg/cm².

c) Vergleichssubstanzen

Darstellung von Cyclopropylcarbinylbromid

Cyclopropylcarbinylbromid wurde nach der Methode von G.A. Wiley⁵²⁾ zur Halogenierung von Neopentylalkohol hergestellt:

Ansatz: 1,5 g (0,021 Mol) Cyclopropylcarbinol
 5,5 g (0,021 Mol) Triphenylphosphin
 2,1 g (0,021 Mol) Triäthylamin
 3,5 g (0,022 Mol) Brom

Der Zusatz von Triäthylamin diente zum Abfangen des Bromwasserstoffs, um eine Umlagerung des Cyclopropylcarbinylbromids zu verhindern²⁶⁾.

In einem 100 ml-Dreihalskolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter (Druckausgleich) wurden Cyclopropylcarbinol, Triphenylphosphin und Triäthylamin in 40 ml trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Die Luft im Kolben wurde dann durch Stickstoff verdrängt, der Rückflußkühler oben mit einem T-Stück versehen und durch dieses Stickstoff vorbeigeleitet. Anschließend wurde so lange Brom zu der Lösung getropft, bis das Reaktionsgemisch eine bleibende orangegelbe Farbe annahm. Bald nach der Zugabe der ersten Tropfen Brom fiel ein weißer Niederschlag aus. Von diesem Niederschlag wurde abfiltriert und alles Flüchtige bei möglichst niedriger Temperatur im Vakuum abgezogen. Das klare,

farblose Destillat wurde mit Eiswasser versetzt, die untere, organische Schicht abgetrennt und mit CaCl_2 getrocknet. Wie das Gaschromatogramm zeigte, bestand diese Schicht aus zwei Komponenten, aus Tetrahydrofuran und Cyclopropylcarbinylbromid.

Das Cyclopropylcarbinylbromid wurde gaschromatographisch abgetrennt, wobei es sich geringfügig umlagerte:

Ausbeute: 0,3 g (ca. 10 % d.Th., enthielt 9 % Cyclobutylbromid und 2 % Allylcarbinylbromid)

Gemisch aus Cyclopropylcarbinylbromid, Cyclobutylbromid und Allylcarbinylbromid.

Nach Roberts und Mazur²⁸⁾ wurde Cyclopropylcarbinol mit Bromwasserstoffsäure umgesetzt:

Ansatz: 2 g (0,028 Mol) Cyclopropylcarbinol
26 g 40 %ig. Bromwasserstoffsäure

Der Alkohol wurde mit der Bromwasserstoffsäure gemischt und 1 Std. unter Kühlen mit Eiswasser gerührt. Danach wurde mit 10 ml Methylenchlorid extrahiert, der Extrakt mit CaCl_2 getrocknet und nach dem Filtrieren zur Neutralisation mit K_2CO_3 versetzt. Ein Teil des Methylenchlorids wurde abdestilliert. Das Gaschromatogramm zeigte ein Isomerengemisch folgender Zusammensetzung:

57 % Cyclopropylcarbinylbromid
34 % Cyclobutylbromid
9 % Allylcarbinylbromid

Darstellung von Allylcarbinylbromid.

Durch Bromierung von 3-Buten-1-ol⁵³⁾. Kp.: 97-78°, n_D^{21} : 1,4749

7. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von β -Methylallylchlorid

a) Reaktionsprodukte

4-Chlor-2-Methyl-buten-(1): Kp.: 102°, n_D^{20} : 1,4330

C_5H_9Cl , Molgew.: 104,6

	C	H	Cl
Ber.	57,41 %	8,69 %	33,90 %
Gef.	57,63 %	8,61 %	33,46 %

NMR-Spektrum: 1,79 ppm Singulett, 3H; 2,49 ppm Triplett, 2H; 3,61 ppm Triplett, 2H; 4,83 ppm Singulett, 2H.

1-Chlormethyl-1-methyl-cyclopropan: Kp.: 96° , n_D^{20} : 1,4329

C_5H_9Cl , Molgew.: 104,6

	C	H	Cl
Ber.	57,41 %	8,69 %	33,90 %
Gef.	57,48 %	8,61 %	-

NMR-Spektrum: 0,50 ppm Singulett, 4H; 1,19 ppm Singulett, 3H; 3,38 ppm Singulett, 2H.

b) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 75° , H_2 , 66 ml/min.

Retentionszeiten: β -Methylallylchlorid 4,7 min, 1-Chlor-1-Methyl-cyclobutan (?) 8,3 min, 1-Chlormethyl-1-methyl-cyclopropan 10,0 min, 4-Chlor-2-methyl-buten-(1) 11,6 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 70° , Helium, 0,4 kg/cm².

8. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von α -Methylallylchlorid

a) Reaktionsprodukte

Cyclopropyl-methyl-carbinylchlorid: Kp.: $102-103^{\circ}$, n_D^{19} : 1,4327

NMR-Spektrum: 0,20 ppm Multipllett, 5H; 1,57 ppm Dublett, 3H; 3,38 ppm Multipllett, 1H.

trans-5-Chlor-penten-(2): Kp.: $107-108^{\circ}$, n_D^{20} : 1,4322

NMR-Spektrum: 1,67 ppm Dublett, 3H; 2,24 ppm Quadruplett, 2H; 3,45 ppm Triplett, 2H; 5,33 ppm Multipllett, 2H.

b) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 50°, H₂, 70 ml/min.

Retentionszeiten: α -Methylallylchlorid 2,6 min, Crotylchlorid 5,3 min, 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) 7,1 min, Cyclopropyl-methyl-carbinylchlorid 9,3 min, trans-5-Chlor-penten-(2) 11,5 min, cis-5-Chlor-penten-(2) 12,7 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 50°, Helium, 0,4 kg/cm².

c) Vergleichssubstanzen

Darstellung von Cyclopropylmethyl-carbinylchlorid

Cyclopropyl-methyl-carbinylchlorid wurde nach Hanack und Eggensperger³⁷⁾ durch Chlorieren von Cyclopropyl-methyl-carbinol hergestellt.

Cyclopropyl-methyl-carbinol wurde durch Reduktion von Cyclopropylmethylketon mit LiAlH₄ nach Overberger und Borchert⁵⁴⁾ gewonnen:

8,5 g (0,1 Mol) Cyclopropylmethylketon wurden in 150 ml abs. Äther gelöst und langsam unter Rühren zu einer Aufschlämmung von 0,95 g (0,025 Mol) LiAlH₄ in 100 ml Äther getropft. Nach beendetem Zutropfen wurde 30 min weitergerührt und dann vorsichtig 2n-H₂SO₄ (ca. 50 ml) zugesetzt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und mit Na₂SO₄ getrocknet. Der Äther wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert: Kp.: 121-122, 5°, n_D^{21,5}: 1,4297
Ausbeute: 5,3 g Cyclopropyl-methyl-carbinol

Chlorierung des Alkohols:

11 g (0,065 Mol) PCl₅ wurden im Mörser zerrieben und in einem 100 ml-Kolben mit 40 ml n-Pentan verrührt. Zu der Mischung wurden unter Rühren bei -25° 3,5 g (0,04 Mol) Cyclopropyl-methyl-carbinol getropft (Dauer ca. 40 min.). Danach wurde 1 Std. weitergerührt und schließlich die Mischung auf 20 g zerstoßenes Eis gegossen. Die organische Phase wurde abgetrennt, zuerst 3 mal mit je 10 ml eiskalter, verdünnter NaHCO₃-Lösung, dann 2 mal mit je 20 ml Wasser gewaschen und

mit Na_2SO_4 getrocknet. Das Pentan wurde am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand destilliert.

Ausbeute: 0,7 g (15 % d.Th.), Kp.: 100-103°.

Darstellung von trans-5-Chlor-penten-(2) und 4-Chlor-penten-(1)³⁷⁾

17 g ZnCl_2 wurden unter Rühren und Eiskühlung in 13 g konz. Salzsäure gelöst. 2,5 g Cyclopropyl-methyl-carbinol wurden unter Eiskühlung zugetropft und die Mischung 1 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurden nacheinander 25 ml Äther und 100 ml Eiswasser zugesetzt. Die ätherische Schicht wurde abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers wurde der aus zwei Komponenten bestehende Rückstand gaschromatographisch aufgetrennt. Die eine Komponente, das trans-5-Chlor-penten-(2) - es enthielt wenige Prozente des cis-Isomeren -, war mit dem zweiten, aus α -Methylallylchlorid und Diazomethan erhaltenen Produkt identisch, wie der Vergleich der IR-Spektren zeigte.

trans-5-Chlor-penten-(2): Kp. 107-108°, n_D^{19} : 1,4327

Die zweite Komponente wurde als 4-Chlor-penten-(1) identifiziert: Kp.: 92°, $n_D^{18,5}$: 1,4233

NMR-Spektrum: 1,49 ppm Dublett, 2,45 ppm Triplet, 4,00 ppm Multiplett, 5,11 ppm Dublett, 5,5-6,2 ppm Multiplett.

9. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von Crotylchlorid

a) Darstellung von Crotylchlorid

Crotylchlorid wurde nach Hatch und Nesbitt⁵⁵⁾ durch Chlorierung von Crotylalkohol hergestellt:

Ein Gemisch von 36 g (0,5 Mol) Crotylalkohol und 12 g Pyridin wurde unter Rühren und Kühlen zu 27,5 g (0,2 Mol) PCl_3 getropft, wobei sich zwei Schichten ausbildeten. Der Reaktionskolben wurde in ein vorgeheiztes Ölbad gesetzt und die organische Phase abdestilliert. Das Destillat wurde mit verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und nach dem Trocknen mit Na_2SO_4

erneut destilliert:

Ausbeute: 18 g (40 % d.Th.), Kp.: 81-82°, $n_D^{16,5}$: 1,4361

b) Reaktionsprodukte

4-Chlor-3-methyl-buten-(1): Kp.: 94°, $n_D^{22,5}$: 1,4264

C_5H_9Cl , Molgew.: 104,6

	C	H	Cl
Ber.	57,42 %	8,67 %	33,91 %
Gef.	57,19 %	8,64 %	32,96 %

NMR-Spektrum: 1,12 ppm Dublett, 3H; 2,49 ppm Multiplett, 1H; 3,39 ppm Dublett, 2H; 4,8-5,3 ppm Multiplett (2 Dubletts?), 2H; 5,5-6,2 ppm Multiplett, 1H.

2-Methyl-cyclopropylcarbinylchlorid (trans?): Kp.: 103°, n_D^{22} : 1,4302

	C	H	Cl
Ber.	57,42 %	8,67 %	33,91 %
Gef.	57,85 %	8,57 %	32,39 %

NMR-Spektrum: 0,1-1,0 ppm Multiplett, 4H; 1,06 ppm Dublett, 3H; 3,39 ppm Dublett, 2H.

2-Methyl-cyclopropylcarbinylchlorid (cis?) oder 2-Methyl-cyclobutylchlorid: Kp.: 108°, n_D^{22} : 1,4363.

	C	H	Cl
Ber.	57,42 %	8,67 %	33,91 %
Gef.	57,29 %	8,67 %	33,84 %

NMR-Spektrum: Läßt keine klare Deutung zu; zeigt Signale für Protonen eines Drei- oder Vierringes mit Methylgruppe und einer $CHCl$ -Gruppierung.

c) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 50°, H_2 , 70 ml/min.

Retentionszeiten: α -Methylallylchlorid 2,6 min, Crotylchlorid 5,3 min, 4-Chlor-penten-(1) 6,4 min, 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) 7,1 min, 2-Methyl-cyclo-

propylcarbinylchlorid (trans?) 9,9 min,
trans-5-Chlor-penten-(2) 11,5 min, 2-Methyl-
cyclopropylcarbinylchlorid (cis?) o. 2-Me-
thyl-cyclobutan 13,5 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf
Kieselgur, 50°, Helium.

d) Vergleichssubstanzen

Darstellung von 2-Methyl-cyclopropylcarbinol

2-Methyl-cyclopropylcarbinol wurde nach der Methode von
Simmons und Smith^{15d)} aus Crotylalkohol hergestellt:

In einem 100 ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler wurden
13g eines Zn-Cu-Paares^{15d)} mit 60 ml Äther gut durchgerührt und
53 g (0,2 Mol) CH_2J_2 zugegeben. Die Mischung wurde im Wasserbad
leicht erwärmt, bis sich die Reaktion durch Aufsieden anzeigte.
Der Kolben wurde in ein Wasserbad von 35° gesetzt und der In-
halt 30 min durchgerührt. Innerhalb 20 min wurden 7,2 g (0,1
Mol) Crotylalkohol zugetropft, wobei sich das Sieden verstärk-
te. Die Temperatur des Wasserbades wurde nun auf 40° erhöht
und die Mischung 30 min gerührt. Danach wurde das Wasserbad
entfernt und 2 Tage weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wurde
mit 20 ml einer gesättigten Kochsalzlösung durchgeschüttelt
und die ätherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wurde
2 mal mit je 20 ml Äther extrahiert und die Extrakte mit der
ätherischen Phase vereinigt. Dazu wurden 15 ml einer gesättig-
ten K_2CO_3 -Lösung gegeben, wobei ein dichter, weißer Nieder-
schlag ausfiel, der abgesaugt und mit Äther gewaschen wurde.
Die ätherische Lösung wurde nun 3 mal mit je 15 ml K_2CO_3 -Lösung
(ges.) und 2 mal mit je 20 ml ges. NaCl-Lösung ausgeschüttelt
und mit MgSO_4 getrocknet. Der Äther wurde abgezogen und der
Rückstand zur Entfernung des überschüssigen CH_2J_2 mit Natrium-
methylat in Methanol versetzt. Nach 18 Stdn. wurden 100 ml
Äther zugegeben und mit gesätt. NaCl-Lösung neutral gewaschen.
Nach dem Trocknen mit MgSO_4 wurden der Äther und das Methanol
abgezogen und der Rückstand destilliert. Das 2-Methyl-cyclo-
propylcarbinol ging bei 118-129° über und enthielt geringe
Mengen Crotylalkohol. Ausbeute: 1,2 g (14 % d.Th.)

Das 2-Methyl-cyclopropylcarbinol wurde mit Lucas-Reagenz (ZnCl_2 + konz. Salzsäure) umgesetzt:

4,3 g ZnCl_2 in 3,5 g konz. Salzsäure

0,6 g 2-Methyl-cyclopropylcarbinol

Es entstanden wie aus Cyclopropyl-methyl-carbinol nur 5-Chlor-penten-(2) und 4-Chlor-penten-(1). 4-Chlor-3-methyl-buten-(1) wurde nicht gebildet.

10. Zersetzung von Diazomethan in Gegenwart von β -Chlor-allylchlorid

a) Darstellung von β -Chlorallylchlorid (2,3-Dichlor-propen-(1))

β -Chlorallylchlorid wurde nach Henne und Haeckel⁵⁶⁾ aus 1,2,3-Trichlorpropan durch HCl -Abspaltung mit 40prozentiger äthanolischer Natronlauge hergestellt:

Kp.: $92,5-96,5^\circ$, n_D^{20} : 1,4602

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 7

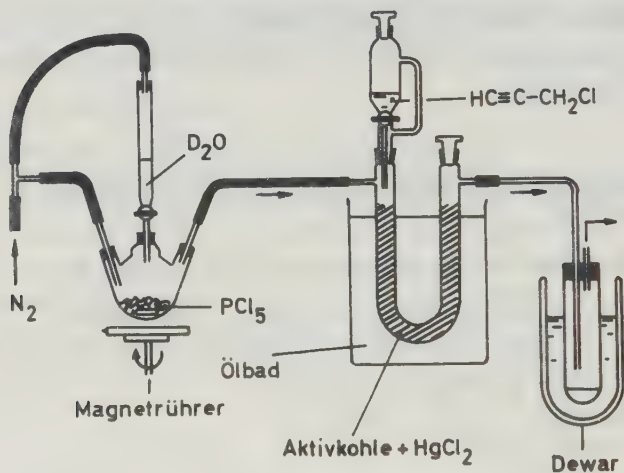
Darstellung von β -Chlorallylchlorid- γ - d_1

β -Chlorallylchlorid- γ - d_1 wurde nach einer in der Badischen Anilin- und Sodafabrik für die Addition von Chlorwasserstoff an Propargylchlorid entwickelten Patentvorschrift hergestellt.⁵⁷⁾ Das Prinzip besteht darin, daß man ein Gemisch von Deuterium-chlorid-Gas und Propargylchlorid-Dampf bei 135° über mit HgCl_2 behandelte Aktivkohle leitet.

Darstellung des Katalysators: Grobkörnige Aktivkohle wurde durch Zerkleinern im Mörser und durch Sieben auf eine Korngröße von ca. 0,3 mm Durchmesser gebracht. Hiervon wurden 25 g mit einer Lösung von 1 g HgCl_2 in 20 ml Methanol zu einer Paste verrührt und diese bei 80° im Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Apparatur: Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem 100 ml-Dreihalskolben mit Gaseinleitungsrohr, Gasableitungsrohr und Bürette und aus einem 30 cm langen U-Rohr (1,5 cm $\varnothing$) mit je einem Schliff und einem seitlich knapp unterhalb des Schliffes

angeschmolzenen kurzen Glasrohr an den Enden. Das eine Glasrohr wurde über einen PVC-Schlauch mit dem Dreihalskolben, das andere mit einer Kühlfalle verbunden.



Auf dem Schliff des mit dem Dreihalskolben verbundenen U-Rohr-endes wurde ein Tropftrichter mit Druckausgleich gesetzt und der andere Schliff mit einem Glasstopfen verschlossen. Das U-Rohr wurde mit ca. 15 g Katalysator gefüllt und in ein Ölbad getaucht. Gaseinleitungsrohr und Bürette des Dreihalskolbens wurden über ein T-Stück an eine Stickstoffbombe angeschlossen.

Durchführung der Reaktion: Zunächst wurde zur DCl -Entwicklung der Dreihalskolben zur Hälfte mit PCl_5 und die Bürette mit schwerem Wasser gefüllt. Während langsam Stickstoff durch die Apparatur strömte, wurde das U-Rohr auf 135° geheizt und unter heftigem Rühren mit einem Magnetrührer D_2O auf das PCl_5 getropft (ca. 4 Tropfen/min). Dann wurde Propargylchlorid in den Tropftrichter gebracht und aus diesem auf den erhitzten

Katalysator getropft (ca. 1 Tropfen/2 sec), wo es sofort verdampfte. Das Reaktionsprodukt wurde in einer auf -60° gekühlten Falle aufgefangen. Nach beendetem Zutropfen von Propargylchlorid wurde noch eine halbe Stunde lang $\text{DCl} + \text{N}_2$ durch die Apparatur geleitet. Auf 10 g Propargylchlorid wurden ca. 3 ml D_2O verbraucht.

Das in der Kühlfalle aufgefangene Reaktionsprodukt wurde zur Entfernung des darin gelösten DCl mit K_2CO_3 versetzt und unter gelegentlichem Schütteln 1 Stunde stehengelassen. Danach wurde es gaschromatographisch untersucht: Neben dem gewünschten Produkt waren noch drei weitere entstanden. Um sie identifizieren zu können, wurde der Versuch mit HCl statt DCl wiederholt. Da die Vermutung nahe lag, daß zwei der Produkte cis- und trans-1,3-Dichlorpropen sein könnten, wurden diese beiden Verbindungen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf 1,3-Dichlorpropanol-(2) hergestellt⁵⁸). Das durch Umsetzung von HCl mit Propargylchlorid erhaltene Produktgemisch wurde gaschromatographisch aufgetrennt. Zwei der Nebenprodukte konnten an Hand der IR-Spektren und der Retentionszeiten als cis- und trans-1,3-Dichlorpropen identifiziert werden. Das dritte Nebenprodukt wurde nicht untersucht.

Bei der Einwirkung von DCl auf Propargylchlorid war ein Produktgemisch folgender Zusammensetzung erhalten worden:

13 % unbekannte Verbindung

20 % Propargylchlorid

45 % β -Chlorallylchlorid- μ - d_1

20 % cis-1,3-Dichlorpropen-2- d_1

2 % trans-1,3-Dichlorpropen-2- d_1

Daraus konnten 3,5 g β -Chlorallylchlorid- μ - d_1 (Ausbeute: 17 %, bez. auf Propargylchlorid) gaschromatographisch abgetrennt werden.

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 7

Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 70° , H_2 , 61,5 ml/min.

Retentionszeiten: Unbekannte Verbindung 3,3 min, Propargylchlorid 4,3 min, β -Chlorallylchlorid 13,7 min, cis-1,3-Dichlorpropen 18,4 min, trans-1,3-Dichlorpropen 27,9 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 70°, Helium, 0,35 kg/cm².

b) Reaktionsprodukte

1-Chlor-1-chlormethyl-cyclopropan: Kp.: 125°

$C_4H_6Cl_2$, Molgew.: 125,0

	C	H	Cl
Ber.	38,43 %	4,84 %	56,73 %
Gef.	38,28 %	5,00 %	55,25 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 8.

2,4-Dichlor-buten-(1): Kp.: 121°, n_D^{18} : 1,4630

	C	H	Cl
Ber.	38,43 %	4,84 %	56,73 %
Gef.	38,06 %	4,81 %	55,43 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 9

c) Gaschromatographie

A-Säule (2 m), 95°, H₂, 65 ml/min.

Retentionszeiten: 3-Chlorallylchlorid 6,5 min, 1,1-Dichlor-cyclobutan (?) 12,2 min, 2,4-Dichlorbuten-(1) 14,1 min, 1-Chlor-1-chlormethyl-cyclopropan 16,6 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 80°, Helium, 0,4 kg/cm².

VI. Einwirkung von Alkali auf Alkyl-diallyl-sulfoniumalkyl-sulfate

1. Darstellung von Alkyl-diallyl-sulfoniumalkylsulfaten¹⁹⁾

Eine Mischung aus 0,05 Mol Diallylsulfid und 0,052 Mol Dialkylsulfat wurde 12 Stdn. auf 100° erhitzt. Das dunkelbraune, sirupöse Reaktionsprodukt wurde in 20 ml Methanol aufgenommen und die Lösung zur Entfärbung mit 2 g Aktiv-Kohle 1 Std. durchgerührt. Die Aktiv-Kohle wurde abfiltriert, das Sulfoniumsalz mit 100 ml Äther ausgefällt und von der ätherischen Phase ab-

getrennt. Das gelbliche, klare Öl wurde am Rotationsverdampfer vom restlichen Äther und Methanol befreit. Die Ausbeuten lagen zwischen 60 und 70 %.

2. Umsetzung der Alkyl-diallyl-sulfonium-alkylsulfate mit Natronlauge

0,02 Mol Sulfoniumsalz wurden in 30 ml Wasser gelöst und die Lösung im Scheidetrichter mit 15 ml 2n-NaOH versetzt, wobei sofort eine milchige Trübung einsetzte. Das Gemisch wurde einige Minuten kräftig durchgeschüttelt und zur Abscheidung der Reaktionsprodukte 2 Stunden stehengelassen. Nach dem Abtrennen der wäßrigen Phase wurde die farblose, klare Flüssigkeit mit wenig CaCl_2 getrocknet. Das Reaktionsgemisch wurde gaschromatographisch untersucht und in die einzelnen Komponenten zerlegt. Von den abgetrennten Verbindungen wurden Analysen gemacht und die IR- und NMR-Spektren aufgenommen.

a) Aus Diallyl-methyl-sulfonium-methylsulfat wurden erhalten: 2 niedrig siedende Produkte. Sie wurden nicht untersucht.

Hexa-1,5-dien-3-yl-methylsulfid: Kp.: 153° , n_D^{21} : 1,4842

$\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}$, Molgew.: 128,2

	C	H	S
Ber.	65,56 %	9,43 %	25,01 %
Gef.	65,52 %	9,51 %	24,84 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 2.

Hexa-1,5-dien-3-yl-allylsulfid: Kp.: 180° , n_D^{23} : 1,4926

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{S}$, Molgew.: 154,3

	C	H	S
Ber.	70,06 %	9,14 %	20,80 %
Gef.	69,77 %	9,30 %	20,74 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 1b.

Gesamtausbeute ca. 50 %.

Gaschromatographie: A-Säule (2 m), 120° , H_2 , 86 ml/min.

Retentionszeiten: 1.unbekannt. Verbindg. 1,9 min, 2.unbekannt.

Verbindg. 2,7 min, Hexa-1,5-dien-3-yl-

methylsulfid 6,9 min, Hexa-1,5-dien-3-yl-allylsulfid 17,0 min.

Präp. Gaschromatographie: Säule: 15 % Di-n-nonylphthalat auf Kieselgur, 120°, Helium, 0,4 kg/cm²

b) Aus Äthyl-diallyl-sulfonium-äthylsulfat wurden erhalten: 2 niedrig siedende Produkte. Sie wurden nicht untersucht.

Hexa-1,5-dien-3-yl-äthylsulfid: Kp.: 166°, n_D^{21} : 1,4798

$C_8H_{14}S$, Molgew.: 142,3

	C	H	S
Ber.	67,54 %	9,92 %	22,54 %
Gef.	67,51 %	9,74 %	22,65 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 1a.

Hexa-1,5-dien-3-yl-allylsulfid: Kp.: 181°, n_D^{23} : 1,4924

$C_9H_{14}S$, Molgew. 154,3

	C	H	S
Ber.	70,06 %	9,14 %	20,80 %
Gef.	69,96 %	9,27 %	20,58 %

NMR-Spektrum: Siehe Abb. 1b.

Gesamtausbeute ca. 45 %.

Gaschromatographie: A-Säule, 120°, H₂, 86 ml/min.

Retentionszeiten: 1.unbekannt. Verbindg. 2,7 min, 2.unbekannt. Verbindg. erscheint als Schulter des Peaks der 1.unb.Verb., Hexa-1,5-dien-3-yl-äthylsulfid 10,2 min, Hexa-1,5-dien-3-yl-allylsulfid 17,0 min.

c) Einwirkung von Alkali auf Diallyl-methyl-sulfonium-methylsulfat in D₂O

5 g Diallyl-methyl-sulfonium-methylsulfat wurden in 30 ml D₂O gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 3 g wasserfreier Soda in 10 ml D₂O getropft. Nach etwa 5 min war eine sich allmählich verstärkende Trübung zu beobachten. Die Mischung wurde 10 Stdn. stehengelassen, dann auf 40° erwärmt und in einen

Scheidetrichter gebracht. Die organische Phase wurde abgetrennt und mit Na_2SO_4 getrocknet. Aus dem Reaktionsgemisch wurde das deuterierte Hexa-1,5-dien-3-yl-methylsulfid gaschromatographisch abgetrennt. NMR-Spektrum: Siehe Abb. 2.

D. Literaturverzeichnis

- 1) G.Wittig, K.Schwarzenbach, Lieb. Ann. Chem. 650, 1 (1962)
- 2) W.v.E.Doering, W.Roth, Tetrahedron 19, 715 (1963)
- 3) W.Roth, Lieb. Ann. Chem. 671, 10 (1964)
- 4) E.Müller, H.Kessler, H.Fricke, H.Suhr, Tetrahedron Letters 1963, 1047
- 5) M.F.Dull, P.G.Abend, J.Amer.chem.Soc. 81, 2588 (1959)
- 6) D.Semenow, E.Cox, J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 78, 3221 (1956)
- 7) R.E.Rincock, J.I.Wells, J.Org.Chem. 29, 965 (1964)
- 8) E.Müller, H.Fricke, Lieb. Ann. Chem. 661, 38 (1963)
- 9) E.Müller, H.Fricke, H.Kessler, Tetrahedron Letters 1963, 1501
- 10) E.Müller, H.Fricke, W.Rundel, Z.Naturforsch. 15b, 753 (1960)
- 11) E.Müller, H.Fricke, H.Kessler, W.Kiedaisch, Lieb. Ann. Chem. 675, 63 (1964)
- 12) a) H.Meerwein, H.Rathjen, H.Werner, Chem.Ber. 75, 1610 (1942)
 b) H.Meerwein, H.Disselnkötter, F.Rappen, H.v.Rintelen, H. van de Vloed, Lieb. Ann. Chem. 604, 151 (1957)
 c) W.H.Urry, J.R.Eiszner, J.Amer.chem.Soc. 74, 5822 (1952)
 d) V.Franzen, Lieb. Ann. Chem. 627, 22 (1959)
 e) W.Kirmse, Angew. Chem. 71, 537 (1959)
 W.Kirmse, Carbene Chemistry, Academic Press Inc., New York 1964
 f) W.v.E.Doering, R.G.Buttery, R.G.Laughlin, N.Chaudhuri, J.Amer.chem.Soc. 78, 3224 (1956)
- 13) D.Seyferth, Chem.Rev. 55, 1155 (1955)
- 14) a) H.Hoberg, Angew. Chem. 73, 114 (1961)
 b) H.Hoberg, Lieb. Ann. Chem. 656, 1 (1962)
 c) H.Hoberg, Lieb. Ann. Chem. 656, 15 (1962)
- 15) a) H.E.Simmons, R.D.Smith, J.Amer.chem.Soc. 80, 5323 (1958)
 b) H.E.Simmons, R.D.Smith, J.Amer.chem.Soc. 81, 5256 (1959)
 c) E.P.Blanchard, H.E.Simmons, J.Amer.chem.Soc. 86, 1337 (1964)
 d) E.Le Goff, J.Org.Chem. 29, 2048 (1964)
- 16) C.H.E.Bawn, A.Ledwith, J.Whittleston, Angew. Chem. 72, 115 (1960)

- 17)a) W.E.Parham, R.Koncos, J.Amer.chem.Soc. 83,4034 (1961)
- b) W.E.Parham, S.H.Groen, J.Org.Chem. 29,2214 (1964)
- c) W.E.Parham, L.Christensen, S.H.Groen, R.M.Dodson, J.Org.Chem. 29,2211 (1964)
- e) W.E.Parham, S.H.Groen, J.Org.Chem. 30,728 (1965)
- 18)a) V.Franzen, H.J.Schmidt, Chem.Ber. 94,2937 (1961)
- b) V.Franzen, Chr.Mertz, Chem.Ber. 93,2819 (1960)
- 19) John A.Price, Walter H.Schuller, Chem.Abs. 54,12665b (1960), U.S. 2,923,700, Feb.2, 1960
- 20)a) H.Böhme, W.Krause, Chem.Ber. 82,246 (1949)
- b) T.Thompson, T.S.Stevens, J.Chem.Soc. (London) 1932,69
- c) F.Krollpfeifer, H.Hartmann, Chem.Ber. 83,90 (1950)
- 21) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd.IX, S.175, 1955, 4.Aufl. Georg Thieme-Verlag
- 22) A.Stoll, E.Seebeck, Helv. 31,189 (1948)
- 23)a) F.Micheel, H.Schmitz, Ber.deutsch.chem.Ges. 72,992(1939)
- b) B.Iselin, Helv. 44,61 (1961)
- c) H.Gilman, D.R.Swayampati, J.Amer.chem.Soc. 77,5944(1955)
- d) E.N.Karaulova, G.D.Gal'pern, Chem.Abs. 54,12096e
- 24) V.Franzen, L.Fikentscher, Lieb.Ann.Chem. 617,1 (1958)
- 25) H.Weitkamp, U.Hasserodt, F.Korte, Chem.Ber. 95,2280(1962)
- 26) M.C.Caserio, W.H.Graham, J.D.Roberts, Tetrahedron 11, 171 (1960)
- 27) R.H.Mazur, W.N.White, D.A.Semenow, C.C.Lee, M.S.Silver, J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 81,4390 (1959)
- 28) J.D.Roberts, R.H.Mazur, J.Amer.chem.Soc. 73,2509 (1951)
- 29) J.D.Roberts, V.C.Chambers, J.Amer.chem.Soc. 73,5034(1951)
- 30) M.S.Silver, M.C.Caserio, H.E.Rice, J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83,3671 (1961)
- 31) R.H.Sneen, K.M.Lewandowski, I.A.I.Taha, B.R.Smith, J.Amer.chem.Soc. 83,4843 (1961)
- 32) E.F.Cox, M.C.Caserio, M.S.Silver, J.D.Roberts, J.Amer.chem.Soc. 83,2719 (1961)
- 33) K.H.Stern, E.S.Amis, Chem.Rev. 59,1 (1959)
- 34) A.Laforge, Compt.rend. 227,52 (1948)
- 35) W.Shand,Jr., V.Schomaker, J.R.Fischer, J.Amer.chem.Soc. 66,636 (1944)

- 36) D.C.Dittmer, A.F.Marcantonio, J.Org.Chem. 29,3473 (1964)
J.F.Lane, J.Fentress, L.T.Sherwood, Jr., J.Amer.chem.Soc. 66,545 (1944)
- 37) M.Hanack, H.Eggensperger, Lieb.Ann.Chem. 663,31 (1963)
- 38) H.Hecht, Z.anorg.allg.Chem. 245,37 (1947), 301,87 (1959)
- 39) W.C.Fernelius, Inorganic Syntheses Vol.II, S.1, 1946, New York-London
- 40) Georg Brauer, Handb.der präp.anorg.Chemie, Bd.II, S.888, 1962
- 41) Gmelins Handbuch der anorg.Chem., Syst.-Nr.60, Teil B - Lieferung 1, 1958, S.491
- 42) M.Gomberg, J.Amer.chem.Soc. 45,400 (1923)
- 43) Gmelins Handb.der anorg.Chem., Syst.-Nr.60, Teil B - Lieferung 2, 1961, S.679
- 44) Gmelins Handb.der anorg.Chem., Syst.-Nr.60, Teil B - Lieferung 1, 1958, S.345
- 45) Volker Hederich, Dissertation Marburg/Lahn 1959
- 46) Gmelins Handb.der anorg.Chem., Syst.-Nr.60, Teil B - Lieferung 2, 1961, S.970
- 47)a)F.Arndt, Chem.Ber. 73,606 (1940)
b)F.Arndt, Angew.Chem. 43,444 (1930)
- 48) L.Henry, Ber.dtsch.chem.Ges. 5,455 (1872)
- 49) R.F.Nystrom, W.G.Brown, J.Amer.chem.Soc. 69,1197 (1947)
- 50) G.H.Geffery, A.I.Vogel, J.chem.Soc.(London), 1804 (1948)
- 51) R.C.Waters, C.A.van der Werf, J.Amer.chem.Soc. 76,709 (1954)
- 52) G.A.Wiley, J.Amer.chem.Soc. 86,964 (1964)
- 53) H.Pariselle, Ann.chim.et phys. (8) 24,322 (1911)
- 54) C.G.Overberger, A.E.Borchert, J.Amer.chem.Soc. 82,4896 (1960)
- 55) L.F.Hatch, St.S.Nesbitt, J.Amer.chem.Soc. 72,727 (1950)
- 56) A.Henne, F.Haeckel, J.Amer.chem.Soc. 63,2692 (1941)
- 57) D.Ludsteck, H.Pasedach, Ger.1,078,567 (1960)
- 58) A.J.Hill, E.J.Fischer, J.Amer.chem.Soc. 44,2588 (1922)

Lebenslauf

Ich, Manfred Kapps, wurde am 22.1.1939 in Istanbul (Türkei) als Sohn des Kaufmannes Arthur Kapps und dessen Ehefrau Anny, geb. Pfeifer, geboren.

Im Herbst 1939 verlegten meine Eltern ihren Wohnsitz nach Deutschland, wo ich 1945 in Friedrichroda in Thüringen eingeschult wurde. 1949 kehrten wir in die Türkei zurück. Dort besuchte ich bis 1953 eine österreichische Ordensschule und bis 1957 eine deutsche Schule, an der ich die Reifeprüfung ablegte.

Im Winter 1957/58 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Philipps-Universität in Marburg an der Lahn. Im Juli 1961 legte ich die Diplom-Chemiker-Vorprüfung ab, im November 1963 die Diplom-Chemiker-Hauptprüfung. Seit dem Wintersemester 1963/64 bin ich Mitarbeiter von Herrn Prof.Dr.W.Kirmse.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von November 1963 bis Februar 1966 am chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg/Lahn.

Meinem Lehrer, Herrn Prof.Dr. W.Kirmse, danke ich für das mir entgegengebrachte Vertrauen und für die jederzeit gewährte Unterstützung bei der Durchführung dieser Arbeit.

b
P

d
g

